

DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLVII.

I. *Ueber das Verhalten des allotropen Silbers gegen den electrischen Strom; von A. Oberbeck.*(Zweite Mittheilung.)¹⁾

7.

Am Schlusse der ersten Mittheilung sind kurz alle diejenigen Einflüsse angeführt worden, welche Veränderungen des allotropen Silbers, insbesondere seines electrischen Leitungs-widerstandes, hervorbringen. Dieselben sind so manichfaltiger Art und zum Theil so energisch, dass ihre Untersuchung mit Rücksicht auf das allgemeine Problem der Leitung der Electri-
tät, das gerade bei metallischen Leitern noch weit von einer befriedigenden Lösung entfernt ist, recht lohnend erschien.

Ausserdem dürfte auch die Eigenthümlichkeit des Silbers, Oberflächen der verschiedensten Art mit einer Schicht zu be-decken, die je nach der Behandlung eine sehr geringe oder eine ziemlich grosse Leistungsfähigkeit zeigt, für mancherlei Anwendungen von Nutzen sein.

Ausser der Herstellung grosser und bequem zu hand-habender Widerstände von geringen Dimensionen möchte ich erwähnen, dass man gut leitende Ueberzüge zum Ersatz von Graphitüberzügen bei der Electrolyse verwenden könnte.

Vorbedingung für etwaige Anwendungen ist eine genauere Kenntniß aller je nach den Umständen förderlichen oder nach-theiligen Einflüsse.

Dementsprechend wird zunächst die *Herstellung des zu benutzenden Materials* näher besprochen (Abschnitt 8).

Es folgt das Studium des Einflusses der *Erwärmung* (Ab-schnitt 9), der *Lichtwirkung* (Abschnitt 10), der *Einwirkung von Säuren und Salzlösungen* (Abschnitt 11), der *Feuchtigkeit* (Ab-

1) Fortsetzung von Wied. Ann. 46. p. 265—280. 1892.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLVII.

23

schnitt 12). Da die Präparate gegen *mechanische Deformationen* recht empfindlich sind, so wurden auch diese untersucht (Abschnitt 13). Zum Schlusse (Abschnitt 14) folgen einige *historische und theoretische Bemerkungen*.

8.

Als Ausgangspunkte zur Herstellung der Silbermodificationen dienen hauptsächlich die vier folgenden Mischungen:

1. Lösungen von Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz), Ferrosulfat und Silbernitrat;
2. Lösungen von Natriumcitrat, Ferrosulfat und Silbernitrat;
3. Natronlauge und Dextrin in wässriger Lösung und in kleinen Mengen zuzusetzende Silbernitratlösung;
4. Soda und Tannin und Silbernitratlösung.

Bei der ersten Mischung bildet sich nach kurzer Zeit ein dunkler Niederschlag von Silber, welcher nach Trennung von der Mutterlauge weiter verarbeitet werden kann.

Im zweiten Falle entsteht zwar auch ein Niederschlag. Derselbe löst sich aber mit intensiv rother Farbe in grösseren Mengen von destillirtem Wasser auf. Aus dieser Lösung wird das Silber durch Zusatz verschiedener neutraler Salzlösungen niedergeschlagen.

Im dritten und vierten Falle entstehen sofort tief dunkelroth gefärbte Lösungen. Die Abscheidung des Silberniederschlags erfolgt hier erst durch Zusatz starker Säuren (Salpetersäure und Schwefelsäure). Das nach diesen vier Methoden hergestellte Silber zeigte in vielen Beziehungen charakteristische Verschiedenheiten, sodass ich dementsprechend *vier Gattungen von Silbermodificationen* unterscheiden will.

Hiermit soll indess nur kurz ausgedrückt werden, dass als Ausgangspunkte der einzelnen Präparate die obengenannten vier Mischungen (im wesentlichen nach den quantitativen Vorschriften, welche Carey Lea angibt), gedient haben.

In der weiteren Behandlung habe ich mancherlei Veränderungen vorgenommen und dabei eine grosse Mannichfaltigkeit von Silberpräparaten erhalten. Dieselbe ist so gross, dass es um so mehr geboten schien, in den Ausgangspunkten eine gewisse Beschränkung eintreten zu lassen.

Insbesondere Farbe und Metallglanz hängen wesentlich von weiteren Zusätzen, die man zu den Lösungen macht, von der Concentration der Mischungen, von der Länge und Sorgfalt des Auswaschens und vielen anderen Nebenumständen ab.

Bevor ich eine kurze Uebersicht der einzelnen Präparate gebe, will ich über ihre Herstellung noch Folgendes bemerken.

Nachdem der Silberniederschlag in einem Becherglas sich gebildet hatte, blieb er einen Tag oder auch wohl länger stehen, bis er sich am Boden gut abgesetzt hatte. Hierauf wurde die Mutterlauge abgegossen und durch destillirtes Wasser (in einigen Fällen durch verdünnte Salzlösungen) ersetzt. Diese Operation wurde gewöhnlich noch ein- bis zweimal wiederholt. Endlich wurde das Wasser möglichst vollständig entfernt. Der Silberniederschlag blieb dann als schwarze, breiartige Masse zurück. Für die Herstellung einer gleichmässigen, glänzenden Schicht darf dieselbe nicht mehr zu viel Wasser enthalten. Allerdings spielt hierbei das mit Silber zu überziehende Material eine gewisse Rolle, je nachdem dasselbe die Feuchtigkeit schneller oder langsamer einsaugt. Silberschichten konnten aufgetragen werden auf Papier, Pappe, glattes Holz, Gyps, Glas, Porzellan. Cartonpapier erwies sich in der Behandlung am bequemsten und habe ich die meisten Versuche mit Silberpräparaten auf dieser Unterlage angestellt.

Mit Hülfe eines weichen Pinsels wird der Silberbrei auf die zu überziehende Fläche aufgetragen und durch mehrmaliges Bestreichen bewirkt, dass die Silberschicht die Fläche überall vollständig, aber nicht in zu grosser Dicke bedeckt. Ist die Schicht zu dünn, so wird der Metallglanz beim Eintrocknen schlechter, die Farbe dagegen dunkler. Ist dieselbe zu dick, so bilden sich später Risse und Sprünge. Letzteres findet insbesondere dann statt, wenn der Niederschlag noch sehr feucht war.

In der nunmehr folgenden Uebersicht der einzelnen Silberpräparate will ich sofort auch einige Angaben über ihren Leitungswiderstand hinzufügen. Zu dem Zwecke wurden einige Streifen von gleicher Länge und Breite von den einzelnen Blättern abgeschnitten und einige Tage nach ihrer Herstellung in der früher beschriebenen Weise untersucht. Auf Zahlenangaben verzichte ich an dieser Stelle, da es bei der oben

besprochenen Art der Herstellung nicht ausführbar ist, die Schichten von gleicher Dicke herzustellen. Auch scheint die Molecularmodification nicht überall ganz gleich ausgefallen zu sein, wie sich aus der Verschiedenheit der Widerstandwerthe bei Streifen von verschiedenen Stellen desselben Blattes zeigte. Im ganzen kann man sagen, dass bei metallglänzenden Schichten der Widerstand gerade dann grösser ausfiel, wenn die Stelle hellglänzend und lebhaft gefärbt, kleiner, wenn der Glanz geringer und die Färbung dunkler war.

Gattung I.

Nach den oben angegebenen Vorschriften erhält man ohne weitere Zusätze:

1. Goldfarbiges Silber;
2. kupferfarbiges Silber.

Silber der ersten Art entsteht, wenn man mit stark verdünnten Lösungen arbeitet und das Waschen des Niederschlages nicht zu lange fortsetzt. Indess nimmt häufig das goldfarbige Präparat mit der Zeit eine dunklere Färbung an und nähert sich der zweiten Sorte.

3. Ein Theil des erhaltenen Niederschlages wurde nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol behandelt. Nach Entfernung des überschüssigen Alkohols wurde der jetzt viel schneller trocknende Silberbrei aufgetragen. Derselbe gab ein braunes Präparat von sehr geringem Glanz.

4. Bei Zusatz von etwas Natronlauge zu der letzten Portion des Waschwassers war das Silber glanzlos und dunkelgrau.

5. Als an Stelle des Natrons in gleicher Weise etwas Ammoniak hinzugefügt worden war, entstand hellbraunes, glanzloses Silber.

Alle diese Präparate *leiteten die Electricität*, am besten Nr. 4, ziemlich gut Nr. 2, die übrigen erheblich schlechter.

II. Gattung.

Bei dem Auswaschen des Niederschlages war ein Theil desselben bereits in dunkelrothe Lösung übergegangen. Letztere wurde abgegossen.

1. Durch Zusatz von Magnesiumsulfat zu derselben ergab sich hellblaues, glänzendes Silber.

2. Nahezu ein gleiches Präparat erhielt ich durch eine concentrirtere Lösung von Natriumsulfat.

3. Nach Zusatz von Natronlauge zu der letzten Mischung entstand dagegen dunkelolivengrünes Silber.

Der oben erwähnte Niederschlag löste sich in sehr verdünnter Natriumsulfatlösung auf.

4. Durch Magnesiumsulfat fiel aus dieser Lösung ein Niederschlag, der goldfarbenes Silber ergab.

5. Ein ähnliches Präparat lieferte ein Zusatz von Nickelsulfatlösung.

6. Ammoniak wirkte auf die Lösung sehr langsam. Die Silberschicht war hellbraun mit schwachem Glanz.

Verdünnte Schwefelsäure sowie Kochsalzlösung gaben ganz im Gegensatz zu den sonstigen, fast schwarzen Niederschlägen hellgelbe lederartige Massen, die nicht weiter verarbeitet, resp. auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht werden konnten.

Alle übrigen Präparate leiteten mit Ausnahme von Nr. 3, welches auch sonst sich von den übrigen Silberarten merklich unterschied.

Gattung III.

Aus der oben erwähnten dunkelrothen, stark alkalischen Lösung erhält man nur durch starke Säuren Niederschläge. Carey Lea hat gefunden, dass die Farbe des Silberpräparates wesentlich von der Concentration der hinzugefügten Säure abhängt. Wurden zu je 100 ccm Lösung 100 ccm destillirtes Wasser hinzugefügt, denen resp. 2, 4, 6, 8 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden war, so erhielt man gelbgrüne, blaugrüne und hellblaue glänzende Präparate.

Schwächere Säuren, wie Essigsäure und Borsäure, gaben auch in grossem Ueberschuss keine Niederschläge. Als dann noch etwas Schwefelsäure hinzugefügt wurde, entstand im ersten Falle ein bronzefarbenes Silber, im zweiten ein hellblaues Präparat, welches sich nicht unwesentlich von dem unmittelbar durch Schwefelsäure erzeugten unterschied. Letzteres wird auch erzeugt, wenn man an Stelle von Schwefelsäure Salpetersäure benutzt.

Gattung IV.

Man erhält die Silberpräparate ebenfalls durch Schwefelsäure und Salpetersäure. Auch hier hängt die Färbung von

der Concentration der Säuren ab; dieselbe geht um so mehr von Goldgelb zum Hellblau über, je concentrirter die Säure ist. Gelegentlich wurde auch hier der Niederschlag nach dem Auswaschen mit Alkohol behandelt. Ich erhielt dabei schön glänzendes, hellblaues Silber.

Alle Präparate der Gattungen III und IV isoliren und unterscheiden sich dadurch wesentlich von der grossen Mehrzahl der Silberarten I und II. Wie wir weiter sehen werden, sind die Gattungen III und IV unter sich dadurch verschieden, dass erstere durch eine Reihe von Agentien verändert und leitend gemacht werden kann, letztere dagegen diesen Einflüssen widersteht.

Bei der grossen Verschiedenartigkeit der beschriebenen Silberpräparate, von denen ein Theil keinerlei Metallglanz mehr zeigt, schien es von Interesse festzustellen, ob dieselben eine besonders charakteristische Eigenschaft besitzen: durch Druck in Silber von gewöhnlichem Aussehen sich zu verwandeln. Carey Lea hat gefunden¹⁾, dass die von ihm untersuchten Silberblätter durch den kräftigen Strich eines stumpfen Stiftes in gewöhnliches Silber übergeführt werden. Hierzu wurde ein Glasstab, der unten rund geschmolzen war, benutzt. Mit Leichtigkeit und bei geringem Druck konnten diese Silberstriche bei allen Präparaten von I und II, mit alleiniger Ausnahme von III, 3, hergestellt werden. Die Silberarten III und IV haben meist eine glattere Oberfläche. Infolgedessen musste der Druck etwas kräftiger sein. Dann gelangen auch bei ihnen die Silberstriche. In einer Reihe von Fällen wurde durch einen derartigen, in der Längsrichtung eines Blättchens ausgeführten Silberstrich der Leitungswiderstand verringert. Bei anderen Präparaten fand dies jedoch nicht statt, sodass anzunehmen ist, dass durch die angeführte Operation die Continuität der einzelnen Theile gestört worden ist.

9.

Wie schon früher erwähnt²⁾, wird der Molecularzustand des Silbers durch verschiedenartige Einflüsse verändert. Von

1) Diese Erscheinung ist auch schon von anderen beobachtet worden; vgl. den letzten Abschnitt.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. 46. p. 280. 1892.

diesen wurde zunächst die *Temperaturerhöhung* untersucht. Die Versuche wurden nach zwei verschiedenen Methoden angestellt. Bei der ersten wurde eine Anzahl Silberstreifen verschiedener Arten von je 8 cm Länge und 1 cm Breite nach Beobachtung ihrer Widerstände gemeinsam in einen Erwärmungsapparat gebracht und einige Zeit (mindestens 10 Minuten) auf höherer Temperatur erhalten. Der Erwärmungsapparat war ein rechteckiger Kupferkasten. Um die früher erwähnte Einwirkung von Feuchtigkeit auszuschliessen, war am Boden desselben ein kleinerer, mit Chlorcalciumstückchen gefüllter Kasten aufgestellt. Die einzelnen Blätter waren zusammen von einer Papierhülle umgeben. Die Erwärmung geschah durch einen Bunsen-Brenner, dessen Flammenhöhe so regulirt wurde, dass die gewünschte Temperatur einige Zeit constant blieb. Letztere wurde an einem Thermometer abgelesen, welches durch eine Oeffnung des Deckels in den Kasten eingeführt werden konnte. Nach Beendigung der Erwärmung erkalteten die Silberpräparate in dem Kasten und wurden dann von neuem mit möglichstem Ausschluss der Feuchtigkeit auf ihren Widerstand untersucht. Da hier jedesmal eine grössere Anzahl von Streifen gleichzeitig erwärmt wurde, so gab diese Methode Aufschluss über das *verschiedenartige Verhalten der einzelnen Sorten*.

Bei der zweiten Methode wurden die *Veränderungen des Widerstandes eines Streifens während der Erwärmung* verfolgt. Zu dem Zwecke führten zwei Messingstäbe durch Oeffnungen des Deckels. Dieselben waren unten mit Klemmschrauben versehen, zwischen denen der Streifen horizontal in dem Erwärmungsgefäß befestigt war. Auch hier war durch eine lose Papierhülle der Streifen gegen die directe Strahlung der Seitenwände des Kastens geschützt. Die Messingstäbe berührten zwar den Kupferdeckel nicht, waren aber noch besonders durch Glaskröpfchen mit Asbestfüllung isolirt.

In den folgenden drei Tabellen sind einige nach der ersten Methode erhaltene Resultate zusammengestellt.

Die römischen und arabischen Ziffern beziehen sich auf die in dem vorigen Abschnitte besprochenen Gattungen des Silbers. Ausserdem sind noch die Farben der Präparate vor der Erwärmung hinzugefügt. Die Widerstände vor und nach der Erwärmung sind, wie früher, in Ohm angegeben. Un-

mittelbar nach der Untersuchung wurden die Widerstände in den Exsiccator gelegt und meist einige Tage später nochmals geprüft.

Tabelle 1.
Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 110°.

	Vorher	Nachher	Nach 12 Tagen
I. 1. Goldfarben	350 000	3 920	4 210
I. 2. Kupferfarben	8 930	128	153
I. 3. Dunkelbraun	79 600	19 600	24 000
II. 1. Hellblau	1 110	263	285
II. 4. Goldfarben	55 000	575	788

Die Farbe der Blätter war durch die Erwärmung nicht wesentlich verändert worden.

Tabelle 2.
Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 160°.

	Vorher	Nachher	Nach 8 Tagen
I. 1. Goldfarben	280 000	106	108
I. 2. Kupferfarben	13 200	7,0	8,2
I. 3. Dunkelbraun	59 000	6,4	7,4
II. 1. Hellblau	1 240	203	247
II. 3. Olivengrün	∞	∞	∞
II. 4. Goldfarben	13 900	46,4	51,0
III. Hellgrün	∞	9 200	10 000
III. Hellgelb	∞	700	790
III. Bronze farben	∞	730	745
IV. Hellblau	∞	∞	∞

In diesem Falle war die Färbung der meisten Blätter in Grau von verschiedenen Nuancen übergegangen. Nur II, 3 und IV waren auch dem Ansehen nach unverändert geblieben.

Tabelle 3.
Widerstandsänderung durch Erwärmung auf 200°

	Vorher	Nachher
I. 2. Kupferfarben	15 000	2,9
I. 3. Dunkelbraun	70 000	4,7
II. 4. Goldfarben	6 930	51,4
III. Gelbgrün	∞	113
III. Bronze farben	∞	39,4
IV. Hellblau	∞	∞

Die fünf ersten Blätter waren hellgrau, das letzte hatte eine dunklere Farbe erhalten. Aus den Tabellen ergeben sich die folgenden Sätze:

1. Die Silberstreifen der Gattungen I und II, welche schon vor der Erwärmung leiten, erfahren bei Temperaturerhöhungen von 110° , 160° und 200° eine mit der Temperatur steigende Herabsetzung des Widerstandes.

2. Die Streifen der Gattung III, welche zuvor isoliren, werden nach Erwärmung auf 160° leitend.

3. Die Streifen der Gattung IV (und das sich ähnlich verhaltende Präparat II, 3) bleiben auch nach der Erwärmung Isolatoren.

4. Nach einer Reihe von Tagen nimmt der Widerstand bei den leitenden Blättern um einen mässigen Betrag wieder zu.

Von den nach der zweiten Methode angestellten Versuchen theile ich zunächst die folgenden Beispiele (Tabellen 4 bis 7) mit. Da auch die Zeit, welche der Streifen auf einer bestimmten höheren Temperatur erhalten wird, einen Einfluss auf den Widerstand ausübt, so ist unter z die Anzahl der Minuten angegeben, welche seit dem Beginn der Erwärmung verflossen ist. Unter t und w stehen die einander entsprechenden Temperaturen und Widerstandswerte.

Tabelle 4.
I. 1. Goldfarben.

z	t	w	z	t	w
0	18°	47 500	0	18°	17,0
5	42°	44 000	5	50°	17,6
8	50°	30 000	10	90°	18,8
7	58°	20 000	12	120°	19,2
9	63°	15 000	14	150°	19,5
11	71°	10 000	15	160°	19,4
15	88°	4 000			
17	102°	2 000			
18	112°	1 000			
22	120°	500			
26	132°	200			
28	150°	100			
40	150°	25			
46	165°	20			
Hierauf Abkühlung und neue Erwärmung.					
				22°	16,9
				60°	17,4
				90°	18,0
				140°	19,6
				170°	20,0
				190°	21,0
				205°	21,0
Hierauf Abkühlung und neue Erwärmung am folgenden Tage.					
				21°	15,0
Nach Abkühlung					

Tabelle 5.
I. 2. Kupferfarben.

x	t	w	x	t	w
0	18°	3080			
2	43°	2800			
4	54°	2000			
6	72°	1000			
8	89°	600			
10	110°	300			
13	121°	150			
15	128°	100			
20	140°	30			
28	147°	15			
38	154°	10			
41	170°	9			
			Hierauf	Abkühlung und neue Erwärmung.	
				20°	7,6
				70°	8,1
				115°	8,6
				150°	8,9
				170°	8,8
				195°	8,0
				205°	7,6
				220°	7,2
			Bei weiterer Erwärmung schnelle Zunahme des Widerstandes		

Tabelle 6.
H. L. Blaauw.

x	t	w	x	t	w
0	20°	19 040	0	20°	83,4
	50°	18 000		45°	88,6
	80°	15 000		60°	87,0
	95°	10 000		100°	77,0
	110°	3 000	7'	150°	64,0
6'	115°	1 000			
15'	115°	150			
	125°	100			
	130°	80			
					Abkühlung
				20°	62

Tabelle 7.
III. Hellgrün.

α	t	w	α	t	w
0	20°	∞	0	18°	2190
	50°	∞		30°	2300
	55°	Beginn der Leitung		50°	2100
	80°		10'	75°	1900
	90°	1 000 000		130°	980
	110°	500 000	Abkühlung und dann abermalige Erwärmung		
	120°	30 000			
	120°	10 000		18°	1244
10'	125°	5 000		50°	1170
15'	125°	3 000		90°	1040
	135°	2 000		100°	1000
	140°	1 800		125°	900
				135°	840
Hierauf Abkühlung und später neue Erwärmung.			Bei weiterer Erwärmung Zunahme des Widerstandes bis ∞		

Aus den vorstehenden Tabellen, sowie aus vielen anderen ähnlich verlaufenden Versuchsreihen folgt zunächst für die Silbergattungen I und II, dass der Widerstand derselben bei der ersten Erwärmung bis zu den Temperaturen von 50° bis 60° nur wenig abnimmt. Bei weiterer Erwärmung wird die Verringerung des Widerstandes sehr bedeutend. Dieselbe hängt dann auch von der Zeit ab, während welcher die höhere Temperatur andauert. Die Steigerung der Temperatur über 100° hinaus muss mit einiger Vorsicht ausgeführt werden. Für jedes Präparat gibt es eine gewisse Temperaturgrenze, deren Ueberschreitung anstatt einer Verminderung eine Steigerung des Widerstandes bewirkt. Man wird dieselbe wohl der beginnenden Oxydation des Silbers zuzuschreiben haben.

War dieser Grenzwerth noch nicht erreicht, so blieb die grosse Widerstandsverminderung auch nach der Abkühlung bestehen. Der bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Werth ist stets nur ein kleiner Bruchtheil des Anfangswiderstandes.

Wird hierauf die Erwärmung wiederholt, so tritt zunächst eine Steigerung des Widerstandes — allerdings nur von geringer Grösse — ein. Erst wenn man der bei der ersten Erwärmung erreichten Temperaturgrenze nahe kommt, oder dieselbe überschreitet, erfolgt ein weiterer Niedergang des Widerstandes, der sich auch nach der Abkühlung erhält. Hiernach darf man wohl in Ueberinstimmung mit der mehrfach erwähnten Farbenveränderung der Präparate schliessen, dass durch Steigerung der Temperatur eine weitgehende Änderung der Molecularbeschaffenheit nach der Richtung des gewöhnlichen Silbers eintritt.

Die Widerstandszunahme bei einer zweiten und dritten Erwärmung ist analog dem Verhalten der Leiter erster Klasse.

Die Gattungen I und II unterscheiden sich dadurch, dass man bei der ersten den Widerstand durch Erwärmung auf ausserordentlich kleine Werthe bringen kann, während dies bei II infolge der Ueberschreitung des oben erwähnten Grenzwerthes misslingt.

Die Silberarten III, welche bei gewöhnlicher Temperatur isoliren, fangen zwischen 50° und 60° an schwache Leitung zu zeigen. Die Beobachtung derselben wurde, wie hier bei läufig bemerkt werden mag, in der folgenden Weise ausgeführt.

Sind in die vier Seitenzweige der Wheatstone'schen Brücke der Reihe nach die folgenden Werthe eingeschaltet: 10 000 Ohm, 100 Ohm, ein grosser bekannter Widerstand (gewöhnlich 5000 Ohm) und der unbekannte, sehr grosse (zunächst unendliche) Widerstand, so beobachtet man eine bestimmte Ablenkung der Magnetnadel. Der Beginn des Rückganges der Nadel nach dem Nullpunkt zu zeigte an, dass die Isolation aufhörte. Aus der Anzahl der zurückgegangenen Scalentheile kann man leicht die dabei eingetretenen Widerstandswerte berechnen. War der Rückgang bis über den Nullpunkt erfolgt, so wurde in gewöhnlicher Weise durch Stöpselung die Nadel wieder auf denselben zurückgeführt.

Nach dem ersten Eintritt der Leitung bleibt der Widerstand noch sehr gross und erst bei Temperaturen über 100° wird derselbe kleiner. Erneute Erwärmungen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei den anderen Gattungen. Die Grenztemperatur, von welcher an die Zerstörung des Präparates beginnt, liegt hier ziemlich niedrig (bei etwa 140°).

Die Silbergattung IV widersteht dem Einflusse der Erwärmung und bleibt Nichtleiter.

10.

An die Temperaturerhöhung schliesse ich zunächst einige Bemerkungen über die *Wirkung des Lichtes*. Am empfindlichsten war hierbei die Gattung I. Die Versuche wurden in der folgenden Weise angestellt. Ein breiteres Blatt von kupferfarbenem Silber wurde in einen Copirrahmen eingelegt, die eine Hälfte mit schwarzer Pappe bedeckt und dann einer intensiven Sonnenstrahlung ausgesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurden einzelne Streifen von dem Blatte abgeschnitten und hierauf die Belichtung des Restes fortgesetzt. Schliesslich wurden die Widerstände der belichteten und nichtbelichteten Theile untersucht. Dies geschah unmittelbar nach Beendigung des Versuches und dann noch einmal ungefähr drei Monate später.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo z die Zeit der Belichtung in Minuten bedeutet.

Tabelle 8.

z	den 12. April 1892.		den 7. Juli 1892.	
	belichtet	nicht bel.	belichtet	nicht bel.
5'	1064	17 550	351,0	7200
10'	315	20 800	138,5	9000
15'	165	21 200	82,6	8200
60'	104	20 400	57,0	8120
120'	95	17 200	52,6	6810

Dass hierbei die Temperaturerhöhung nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben kann, geht wohl einfach daraus hervor, dass die Widerstandsabnahme mit der Zeit der Belichtung (bis zu zwei Stunden) immer weiter fortschreitet. Die Wirkung ist in den ersten 15 Minuten eine beträchtliche und nimmt dann erheblich ab.

Der weitere Rückgang des Widerstandes ist bei den belichteten und nicht belichteten Stellen ziemlich gleichmässig und beträgt ungefähr ein Drittel bis Einhalb der früheren Werthe. Er ist bei den lang belichteten Blättern etwas kleiner, wie bei den kürzere Zeit belichteten.

Auch diffuses Tageslicht bringt zum Theil recht merkliche Wirkungen hervor. Drei Blätter von 36 cm Länge und 3,5 cm Breite wurden an zwei aufeinanderfolgenden, wolkenlosen Tagen an einem Fenster der Strahlung des Himmelslichtes ausgesetzt. Dieselben wurden von Zeit zu Zeit untersucht und gaben dabei die untenstehenden Widerstände. Unter I ist ein Blatt kupferfarbiges Silber zu verstehen. IIa und IIb gehören der Gattung II an, das eine war blaugrün, das andere gelbgrün. Unter z ist die Anzahl der Minuten der Exposition zu verstehen.

Tabelle 9.

z	II	IIa	IIb
d. 21. Juli	0	951	52200
	105'	760	42100
	225'	633	35200
	370'	522	31600
d. 22. Juli	0	452,6	28340
	150'	336,4	21660
			77400

In der Zwischenzeit waren die Blätter im Dunkeln aufbewahrt worden. Trotzdem war bei den beiden lichtempfindlicheren Blättern in der Zeit von etwa 16 Stunden noch ein weiterer, nicht unbeträchtlicher Rückgang eingetreten, während bei dem weniger empfindlichen Blatt IIb eine geringe Zunahme des Widerstandes stattgefunden hatte.

11.

Taucht man ein Silberblatt in eine Salzlösung oder in eine Säure und hierauf in destillirtes Wasser, so findet man, nachdem das Blatt lufttrocken geworden ist, fast immer eine Veränderung des Widerstandes — in den meisten Fällen eine Verringерung derselben. Doch ist der Einfluss quantitativ sehr verschieden. Die Untersuchung desselben hat an sich ein grosses Interesse, da es sich hierbei um Feststellung von Molecularänderungen handelt, welche durch eine Art von Contactwirkung hervorgebracht werden. Ausserdem aber bietet die Behandlung mit Chemikalien das einfachste Mittel, um Silberschichten von geringer Leitungsfähigkeit in solche, die recht gut leiten, zu verwandeln.

Da es sich darum handelte, die Untersuchung einer beträchtlichen Zahl von Proben ohne allzu grossen Zeitverlust auszuführen, so wurde der folgende Weg eingeschlagen. Aus den Silberblättern wurden Streifen von 1 cm Breite und 20 cm Länge herausgeschnitten. Auf der Rückseite wurde eine Länge von 8 cm durch einen Strich markirt. Bis hierhin wurde das Blatt in die zu untersuchende Lösung eingetaucht und blieb in derselben etwa 30 Sec. Hierauf erfolgte die Abspülung der Lösung mit destillirtem Wasser. Die Widerstandsbestimmung erfolgte stets erst nach einer Reihe von Tagen, sodass das Blatt jedenfalls lufttrocken war. Von dem nicht eingetauchten Theile wurde gleichzeitig eine ebenso grosse Länge untersucht.

In den meisten Fällen trat auch ein Farbenunterschied zwischen dem eingetauchten und dem unveränderten Theil ein. Doch erwies sich auch hier die Widerstandsänderung als viel empfindlicher und charakteristischer als die Aenderung der Färbung.

Wie zu erwarten war, hängt die Wirkung von der Concentration der Säure oder Salzlösung ab. Infolge dessen wur-

den die meisten Chemikalien in verschiedenen Concentrationen angewandt. Die folgenden Tabellen sollen wiederum nur einige Beispiele der ausgeführten Untersuchungen geben. Da das Verhalten der einzelnen Gattungen verschieden ist, so wurde von jeder ein Präparat angewandt. Die Blätter der ersten Gattung hatten inzwischen eine helle Kupferfarbe angenommen. Diejenigen der zweiten Gattung (entsprechend II, 1) waren hellblau, der dritten hellgrün, der vierten etwas dunkler blaugrün. In den folgenden Tabellen ist zunächst der Procentgehalt der Säure oder Salzlösung angegeben. Es folgt dann unter A der Widerstand des unberührten Probeblattes, unter B derjenige des eingetauchten Stücks.

Tabelle 10.
Einwirkung von Schwefelsäure.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
45%	2050	1,8	170 000	32,0	∞	18,2
20%	2150	2,9	190 000	66,2	∞	953
5%	1130	3,1	290 000	31,1	∞	130 000
1%	2120	6,5	310 000	19,8	∞	gross
1/2%	3020	32,7	290 000	72,8	∞	gross

Der Einfluss auf die beiden ersten Gattungen ist ein sehr bedeutender, und wird erst bei den schwächsten Concentrationen geringer. Die dritte Gattung wird leitend. Doch hängt die erlangte Leitungsfähigkeit sehr von der Concentration der Säure ab. Die Bezeichnung „gross“ soll andeuten, das zwar noch Leitungsfähigkeit vorhanden war, der Widerstand aber mehrere Millionen überstieg. Die Gattung IV ist hier, wie auch stets in der Folge in die Tabellen *nicht* mit aufgenommen, da dieselben durch keine Einwirkung leitend wurde.

Die Farben der eingetauchten Theile waren graugelb bei I und II. Bei der schwächsten Concentration war der eingetretene Farbenunterschied nur unbedeutend.

Bei III war bei den stärkeren Concentrationen die Farbe hellbraun. Bei IV war nur eine geringe Änderung der Färbung zu constatiren. Salzsäure und Salpetersäure verhalten sich ähnlich, doch ist bei der letzten Säure die Wirkung schwächer.

Eine Reihe von Salzlösungen, welche Chlor, Brom und Jod nicht enthalten, aber schwach sauer reagiren, z. B. Kupfersulfat, Kupfernitrat, Nickelsulfat bewirken eine mässige Erniedrigung des Widerstandes. Ihr Einfluss reicht hin um Gattung III schwach leitend zu machen. Sehr stark wirksam sind dagegen die Chlorverbindungen. Wesentlich verschieden verhalten sich aber die Chloride derjenigen Metalle, welche nur eine Chlorverbindung besitzen, und derjenigen, welche auch Chlorüre bilden. Von ersteren kamen Chlornatrium, Calciumchlorid, Cadmiumchlorid zur Untersuchung, von letzteren Eisenchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid.

Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel der ersten Klasse von Chloriden. Die Anordnung der Tabelle ist dieselbe wie zuvor.

Tabelle 11.
Einwirkung von Calciumchlorid.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
10% ₀	6 400	4,7	420 000	25,2	∞	39,2
5% ₀	7 560	11,2	145 000	62,1	∞	41,0
1% ₀	12 800	7,4	230 000	129,0	∞	642,0
0,25% ₀	3 400	6,3	260 000	124,3	∞	5 320,0
0,05% ₀	1 800	15,0	300 000	120,5	∞	18 100,0
0,01% ₀	2 440	51,8	310 000	86,0	∞	3 500 000

Auch hier ist im Einzelnen die Wirkung ähnlich, wie bei der Schwefelsäure. Bei den beiden ersten Gattungen ist der Einfluss noch nahezu derselbe bis zu der vorletzten Concentration, bei welcher nur noch fünf Theile Salz auf 10 000 Theile Wasser kommen. Bei III ist wieder der Einfluss der Concentration merklich.

Brom und Jodverbindungen verhalten sich ähnlich, doch sind letztere (Na J) schwächer wirksam. Die Färbung ist überall in Gelbgrau, z. Th. auch in reines Grau übergegangen. Bei der schwächsten Concentration war die Veränderung der Färbung überhaupt nur gering.

Als Beispiel der zweiten Klasse der Chloride mag die folgende Tabelle dienen. Hier waren die Concentrationen nicht genau bestimmt, da eine bereits vorhandene Salzlösung benutzt wurde. Aus derselben wurden die beiden folgenden

Lösungen durch Verdünnung auf $1/4$ und $1/16$ hergestellt. In der Tabelle mögen dieselben kurz mit a , b , c bezeichnet werden.

Tabelle 12.
Einwirkung von Eisenchlorid.

	I		II		III	
	A	B	A	B	A	B
a	956	?	114 000	∞	∞	∞
b	1830	119,0	250 000	5800	∞	1632
c	1670	30,0	150 000	128	∞	95,2

Was zunächst die Farbe betrifft, so war dieselbe bei Concentration a in Dunkelviolettt übergegangen. Auch bei b war dieselbe noch dunkel und erst bei c zeigte sich die sonst gewöhnlich auftretende, graugelbliche Farbe. Blatt I (nach Wirkung der Lösung a) leitete zwar, doch konnte hier der Widerstand nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Derselbe war von der Dauer und Richtung des Stromes abhängig und zeigte fortdauernd grosse Schwankungen.

Kupferchlorid und Quecksilberchlorid gaben ganz ähnliche Resultate: Bei grösseren Concentrationen intensive, dunkle Färbung, grossen und schwankenden Widerstand oder überhaupt keine Leitung, bei geringerer Concentration hellere, ins Grau spielende Farben und geringeren Widerstand.

Diese Erscheinung findet wohl dadurch ihre Erklärung, dass die genannten Chloride bei grösseren Concentrationen nicht allein eine Art von Contactwirkung ausüben, sondern direct Chlor an das Silber abgeben, sodass sich dasselbe wenigstens zum Theil in Chlorsilber verwandelt und hiernach die Farben dünner Blättchen auftreten. Dem Durchgange des galvanischen Stromes wird dementsprechend ein sehr grosser Widerstand entgegenstehen. Auch ist anzunehmen, dass, wenn überhaupt Leitung vorhanden ist, gleichzeitig chemische Zersetzung (nicht allein an den Electroden, sondern auch im Innern der Substanz) eintreten. Hieraus würde sich das oben beschriebene Verhalten des einen Blattes erklären. Mit abnehmender Concentration nimmt die chemische Wirkung ab. Es überwiegt dann die reine Contactwirkung, wie sie von den übrigen Chloriden ausgeübt wird.

Die grosse Leitungsfähigkeit, welche den Silberblättern

durch Behandlung mit Chemikalien erheilt werden kann, ist mit Vortheil für manche Zwecke bei den Arbeiten mit grossen Silberwiderständen zu verwenden. Werden die Enden eines längeren Silberstreifens in eine entsprechende Salzlösung getaucht und gut leitend gemacht, so braucht nun bei dem Einspannen derselben zwischen Klemmschrauben keine besondere Vorsicht mehr angewandt werden, da dieselbe jetzt eine gut leitende Schicht fasst, von der aus erst der Uebergang in den schlechten Leiter stattfindet.

12.

Schon in der ersten Mittheilung wurde ausführlich erörtert, dass die *Feuchtigkeit* der Silberstreifen einen bedeutenden Einfluss auf ihren Widerstand ausübt, dass häufig erhebliche Schwankungen während der Beobachtung, sowie wesentliche Veränderungen bei Wiederholung der Bestimmung nach einiger Zeit durch den veränderlichen Feuchtigkeitsgehalt ihre Erklärung finden. Es wurden über diesen Gegenstand zahlreiche weitere Beobachtungen angestellt.

Um in einfachster Weise den Feuchtigkeitsgehalt vermehren zu können, wurde eine Vorrichtung benutzt, mit deren Hülfe ein Strom von Luft, welche bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserdampf beladen war, gegen das Blättchen gerichtet wurde. Dieselbe bestand aus einer Kochflasche, die mit einem Kork verschlossen war. Zwei Durchbohrungen desselben enthielten eine lange und eine kurze, oben umgebogene Glasmöhre, von denen erstere in die Flüssigkeit eintauchte. Der durch diese eingeblasene Luftstrom nahm Wasserdampf in grösserer Menge auf und führte denselben durch die andere Röhre gegen das zu untersuchende Präparat. Je nach der Temperatur des Wassers enthielt er kleinere oder grössere Mengen Feuchtigkeit.

Ich gebe zunächst ein ausführliches Beispiel eines mit dieser Vorrichtung angestellten Versuches. Die beistehenden Zahlen bedeuten, wie gewöhnlich, die Widerstände in Ohm.

Untersucht wurde ein Silberstreifen (hellgrün) II, 1, von 14 cm Länge und 1 cm Breite. Der Streifen war zwischen Klemmschrauben ausgespannt und blieb während der ganzen Versuchsreihe unberührt.

Den 16. Juni 1892, Anfangswiderstand.	14 800.
Luftstrom durch kaltes Wasser	20 000.
Schneller Rückgang bis	17 000.
Luftstrom durch Wasser von 55°	50 000.
Schneller Rückgang, nach 40 Minuten	19 600.
Luftstrom durch Wasser von 30°	34 000.
Nach längerer Zeit u. mehrfacher Wirkung eines Trockenstromes	19 800.
Den 18. Juni 1892	16 300.
Luftstrom durch Wasser von 90°	60 000.
Nach längerem Trockenstrom	17 900.
Den 21. Juni 1892	11 000.
Luftstrom durch kaltes Wasser	16 000.
Nach vier Stunden	11 800.

Nach diesen und vielen ähnlich verlaufenden Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Wirkung feuchter Luft eine bedeutende Steigerung des Widerstandes bewirkt und dass nach Entziehung der Feuchtigkeit, sei es durch freiwillige Verdunstung, sei es bei Beschleunigung derselben durch einen Strom trockener Luft der Widerstand wieder seinem früheren Werthe sich nähert.

Präparate der Gattung I, die meist einen viel kleineren Widerstand besassen, zeigten die Erscheinung in etwas geringerem Grade. Auch war bei denselben der Rückgang unmittelbar nach Beendigung des feuchten Stromes sehr schnell.

Bei der Gattung II war die Wirkung stets sehr bedeutend, die Rückkehr zum Anfangszustand ziemlich langsam.

Es entsteht nun die Frage, wie diese Erscheinung zu erklären ist. Am nächsten liegt der Gedanke, dass es sich dabei nur um eine *scheinbare* Vergrösserung des Widerstandes handelt, dass durch die niedergeschlagene Feuchtigkeit eine Nebenleitung gebildet wird, in welcher Polarisation entsteht. Allerdings würde durch die Nebenleitung *ohne* Polarisation der in der Brücke gemessene Widerstand kleiner. Durch Hinzutreten der Polarisation kann derselbe dann — je nach den Umständen — grösser oder kleiner erscheinen. Vorgänge, welche hiermit zu vergleichen sind, hat Poggendorf¹⁾ zuerst beobachtet und dann Quincke²⁾ genauer untersucht. Ist ein dünner Draht in einem Behälter ausgespannt, welcher mit leitender Flüssigkeit gefüllt werden kann, so fand Quincke den Widerstand eines Platindrahtes unverändert, mochte der-

1) Poggendorf, Pogg. Ann. 64. p. 54. 1845.

2) Quincke, Pogg. Ann. 144. p. 16. 1872.

selbe von Luft oder von verdünnter Schwefelsäure umgeben sein. Dagegen war der Widerstand eines Kupferdrahtes kleiner, wenn derselbe in eine Kupfervitriollösung tauchte. Im ersten Falle verhinderte die starke Polarisation des Platins vollständig die Bildung eines Zweigstromes. Im zweiten Falle konnte ein solcher zu Stande kommen. Unter geeigneten Umständen kann dann die im Nebenzweige auftretende Polarisation eine scheinbare Vergrösserung des Widerstandes hervorbringen. Allerdings sollte man in diesem Falle die folgenden Anzeichen derselben erwarten:

1. Nach Einstellung der Nadel auf den Nullpunkt durch entsprechende Widerstandsänderung in dem anderen Leiterzweig müsste bei Oeffnung des Hauptstromes ein Ausschlag erfolgen, welcher von der electromotorischen Kraft der vorhandenen, wenn auch vielleicht schnell verschwindenden Polarisation herführt.

Ebenso sollte, wenn nach einiger Zeit der Strom wieder geschlossen wird, ein Ausschlag im entgegengesetzten Sinne stattfinden.

2. Bei Aenderung der electromotorischen Kraft der Kette sollte man andere scheinbare Widerstände finden, da ja gewöhnlich die Polarisation nicht dem polarisirenden Strome proportional ist.

Einfache Versuche bestätigen dies. Als zu einem Silberblatt ein Nebenzweig, bestehend aus einer U-förmigen Röhre mit verdünnter Schwefelsäure und eintauchenden Kupferdrähten, hergestellt wurde, traten die beschriebenen Erscheinungen deutlich hervor.

Bei den Widerstandsbestimmungen mehr oder weniger feuchter Silberblätter waren dieselben nicht wahrzunehmen. Es erfolgten nach richtiger Abgleichung keine Ausschläge beim Oeffnen und Schliessen. Ebenso war es gleichgültig, ob die Kette aus zwei, drei oder sechs Elementen bestand. Wenn daher an der oben gegebenen Erklärung festgehalten werden soll, so dürfen wir den Sitz der Polarisation, die jedenfalls eine bedeutende sein müsste, nicht an den beiden Electroden suchen. Man wird annehmen müssen, dass die Silberschicht aus einem Netzwerke leitender Molekülguppen besteht, zwischen welche sich die condensirte Feuchtigkeit als Nebenschluss ein-

schiebt, sodass es sich um die Wirkung vieler, schwacher, aber gleichgerichteter Kräfte handeln würde. Dementsprechend erhält man auch dann schon eine Vermehrung des Widerstandes, wenn man nur den mittleren Theil eines langen Blattes mit dem feuchten Luftstrom behandelt, während die Electroden vollständig gegen denselben geschützt sind.

Eine analoge Erscheinung hat vor kurzem Milthaler¹⁾ beschrieben, welcher bei einer grösseren Anzahl nicht paraffinirter Drahtrollen eine Vergrösserung des Widerstandes durch Feuchtigkeit beobachtete.

Eine zweite Ursache der Widerstandsveränderung durch Feuchtigkeit könnte in einer Deformation der leitenden Schicht liegen. Eine Biegung des leitenden Blattes bringt nicht unbedeutende Aenderungen des Widerstandes hervor, über welche im nächsten Abschnitte berichtet werden wird. Dass in diesen aber nicht die Hauptursache der Widerstandsänderung durch Feuchtigkeit liegt, geht wohl daraus hervor, dass diese Veränderungen ebenso gut bei gebogenen, als auch bei geraden Blättern eintreten und dass auch umgekehrt die Einwirkungen der Deformation bei mehr oder weniger feuchten Blättern beobachtet werden konnten.

Dass endlich durch die Feuchtigkeit keine tiefergehende Aenderung der molecularen Verhältnisse der Silberschicht eintreten, wie z. B. bei der Wirkung von Salzlösungen, kann man wohl daraus schliessen, dass jene Veränderungen mit der Feuchtigkeit wieder verschwinden. Bemerkenswerth ist noch, dass, soweit meine Untersuchungen reichen, die Feuchtigkeit auf Silberschichten, welche auf Glas aufgetragen sind, die besprochene Erscheinung nicht zeigen.

13.

Dass durch *elastische Deformationen* von Metallen ihr Widerstand verändert wird, ist mehrfach beobachtet worden.²⁾ Jedoch sind diese Aenderungen bei Drähten meist nur sehr

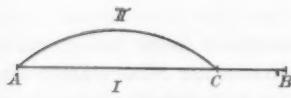
1) Milthaler, Wied. Ann. 46. p. 299. 1892.

2) Vgl. die Literatur bei G. Wiedeman, *Lehre von der Electr.* 1. p. 519. 1882.

gering. Im Gegensatz dazu wird der Widerstand von Metallpulvern durch Vermehrung des auf sie ausgeübten Druckes stark beeinflusst.¹⁾

Es lag nahe, auch bei den Silberblättchen nach dem Einfluss von Formänderungen auf den Widerstand zu fragen. Zu dem Zwecke wurden die sonst stets geradlinig ausgespannten Blätter gebogen. Dabei zeigte sich sofort, dass die Wirkung verschieden war, je nachdem die leitende Silberschicht sich auf der äusseren (convexen) oder der inneren (concaven) Seite des Papierstreifens befand. Bekanntlich werden bei der Biegung einer Platte die an der convexen Seite liegenden Schichten gedehnt, diejenigen an der concaven Seite comprimirt. Da die dünne Silberschicht jedenfalls an der Deformation der anliegenden Papierschicht theilnimmt, so wurde dieselbe in dem einen Falle comprimirt, im anderen dilatirt. Dementsprechend fand stets bei der einen Wirkung Abnahme, bei der anderen Zunahme des Widerstandes statt.

Die Biegung wurde in der folgenden Weise ausgeführt. Der zu untersuchende Streifen war zwischen zwei Klemmschrauben ausgespannt, welche



an zwei verticalen Kupferdrähten sassen, um welche sie sich bei Lösung der Schrauben drehen konnten. Von den

Kupferdrähten war der eine fest; der andere konnte in horizontaler Richtung durch eine Mikrometerschraube verschoben werden. Es wurde dazu ein Funkenmikrometer benutzt. Hier nach konnte das Blatt aus der Lage I (s. die beistehende Figur) in die Lage II gebracht werden. Meist wurde die Entfernung der Endpunkte (A und C) so regulirt, dass dieselbe $\frac{3}{4}$, resp. $\frac{1}{2}$ der ursprünglichen Länge AB betrug.

In der folgenden Tabelle, die eine Versuchsreihe als Beispiel wiedergibt, ist neben der Bezeichnung G (Gerade) der Widerstand bei dieser Form mitgetheilt, während durch die Zeichen A_1 , A_2 , J_1 , J_2 angedeutet werden soll, dass die oben angegebenen Biegungen mit dem Silber *nach aussen* oder *nach innen* stattgefunden haben

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 28. p. 604. 1886.

Tabelle 13.

Silberblatt (II, 1) goldgrün. Länge: 16 cm, Breite 3 cm.

	<i>w</i>		<i>w</i>
<i>G</i>	82 000	<i>G</i>	86 300
<i>J</i> ₁	77 000	<i>J</i> ₁	79 700
<i>J</i> ₂	75 000	<i>J</i> ₂	77 000
<i>J</i> ₁	77 000	<i>J</i> ₁	79 400
<i>G</i>	82 600	<i>G</i>	85 200
<i>A</i> ₁	87 000	<i>A</i> ₁	88 300
<i>A</i> ₂	89 000	<i>A</i> ₂	90 000
<i>A</i> ₁	87 600	<i>A</i> ₁	89 200
<i>G</i>	88 800	<i>G</i>	85 800
Hierauf mehrere Biegungen im einen und anderen Sinne, dann:		<i>J</i> ₁	79 600
		<i>G</i>	85 700
		<i>A</i> ₁	88 800
		<i>G</i>	86 600

Hiernach erfolgen die Wirkungen zwar ziemlich regelmässig. Doch ist bei der Rückkehr zum geraden Zustande meist eine geringe Veränderung des Widerstandes im Sinne der durchlaufenen Werthe erfolgt. Schnell aufeinanderfolgende Deformationen bewirken eine Vergrösserung des Widerstandes. Aehnlich verlaufende Reihen wurden auch bei anderen Präparaten erhalten. Dieselben waren ebenso bei Blättern von noch grösserem Widerstande, als auch bei solchen von geringem Widerstande zu erkennen. Letztere hatte ich durch vorangehende Behandlung mit Kochsalzlösung hergestellt. Bei einem derartigen Blatte durchlief der Widerstand die Werthe von 5,70 (Gerade) auf 5,45 (Biegung nach innen), stieg auf 5,88 (Gerade), dann weiter auf 6,24 (Biegung nach aussen), und sank wieder auf 5,98, als das Blatt gerade geworden war.

Bei den immerhin bedeutenden Deformationen ist die Widerstandsänderung im ganzen nicht allzu gross, sodass das Verhalten der Silberschichten jedenfalls demjenigen der cohärenten Metalle sich viel mehr anschliesst, als demjenigen incohärenter Pulver.

14.

In der Einleitung zu seinen Untersuchungen über allotropes Silber führt Carey Lea einige ältere Arbeiten über diesen Gegenstand an. Dieselben behandeln indess hauptsächlich die chemische Seite des Vorganges, insbesondere die

Zustände, welche das Silber bis zu seiner Ausscheidung durchläuft.

Dass Metalle, welche auf chemischem oder galvanischem Wege aus den Lösungen ihrer Salze reducirt werden, in ihrem Aussehen und in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen Metallzustande sind, ist eine wohlbekannte Thatsache. Besonders ist dies der Fall, solange sie in geringer Menge oder in dünnen Schichten vorhanden sind. Nicht allzu zahlreich sind genauere Untersuchungen dieser Zustände.

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit der Literatur zu machen, möchte ich folgende Arbeiten hier anführen. Die optischen Eigenschaften dünner, auf sehr verschiedene Art hergestellter Goldblätter hat Faraday¹⁾ untersucht. Derselbe hat gefunden, dass die Goldblätter weitgehende Veränderungen durch eine Reihe von Einwirkungen erfahren. Ferner hat H. Vogel²⁾ „die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt“, untersucht. Derselbe unterscheidet drei Modificationen: *Spiegelsilber*, *regelmässig baumförmiges Silber*, *körnig pulveriges Silber*. Den beiden letzten Modificationen fehlt der Metallglanz, die zweite besteht aus einem grauen bis schwarzen, die dritte aus einem grauen Pulver. Erstes ist wenig stabil und geht entweder von selbst mit der Zeit oder sofort bei Behandlung mit verdünnten Säuren in die letzte Modification über. Vielfach hat H. Vogel beobachtet, dass die von ihm untersuchten Silberschichten durch Drücken mit einem Glasstab in glänzendweisses Silber sich verändern.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass verschiedene der von mir hergestellten Silberschichten (von dunkelgrauer Farbe), besonders aber die Silberarten nach Behandlung mit Salzlösungen mit diesen Modificationen identisch sind.

In seinen optischen Untersuchungen (besonders in seiner Abhandlung „Ueber die optischen Eigenschaften der Metalle“³⁾) behandelt G. Quincke die Verschiedenartigkeit dünner Silber-

1) Faraday, Philos. Transact. of the Roy. Soc. of London. 147. p. 145. 1888.

2) H. Vogel, Pogg. Ann. 117. p. 316. 1862.

3) G. Quincke, Monatsber. der Berl. Akad. f. 1863. p. 115.

und Goldschichten. Silber zeigt eine im durchgehenden Lichte graue oder gelbe und eine blaue Modification. Goldblätter haben entweder eine rothe oder eine blaugrüne Färbung.

Hierzu möchte ich bemerken, dass die hier besprochenen Silberschichten im durchscheinenden Lichte dunkelroth erscheinen, wenn sie sonst blau oder grün sind, dagegen grau-grün, wenn sie im auffallenden Lichte gelb bis goldfarben erscheinen.

In neueren Untersuchungen¹⁾ über die nach Carey Lea's Vorschrift hergestellten Lösungen von metallischem Silber wird dasselbe als *colloidal* bezeichnet; hauptsächlich infolge seiner Unfähigkeit durch Membranen zu diffundiren.

Als weitere wesentliche Eigenschaften dieses Zustandes gibt Graham²⁾ die folgenden an:

1. Colloidalsubstanzen, welche in gelöstem oder unlöslichem Zustande vorkommen, erfahren lang andauernde Veränderungen ohne äussere Einwirkung.

2. Dieselben können sich in grossen Mengen auflösen, werden aber nur mit geringer Kraft in der Lösung zurückgehalten.

3. Durch Berührung mit einer grossen Anzahl von Salzlösungen, Säuren und anderen Substanzen werden sie aus ihren Lösungen gefällt und häufig in einen wesentlich verschiedenen Zustand übergeführt.

Alle diese Eigenschaften kommen ebenfalls den Lösungen metallischen Silbers zu, sodass ich mit der Bezeichnung sowohl des gelösten, als auch des im festen Zustande ausgeschiedenen Silbers als colloidal einverstanden bin. Allerdings ist in der Liste der von Graham dargestellten Colloiden kein einziges Element. Es scheint mir indess kein Grund vorzuliegen, zu bezweifeln, dass auch Elemente in diesem Zustande vorkommen können. Vielleicht geschieht dies sogar häufiger, als bisher bekannt war.

Zur Erklärung des colloidalen Zustandes nimmt Graham an, dass sich Gruppen, welche aus einer grösseren Anzahl von Molekülen bestehen, gebildet haben, sodass den betreffenden

1) Prange, Beibl. 15. p. 180. 1891; Barus u. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. 8. p. 278. 1891.

2) Graham, Liebigs Ann. 121. p. 1. 1862.

Substanzen bei Bildung von Verbindungen ein hohes Aequivalentgewicht zukommt.

Hiernach würde man, entsprechend der durchschnittlichen Moleculzahl in jeder Gruppe, *eine continuirliche Folge colloidaler Zustände* zu erwarten haben bis herab zu dem gewöhnlichen Zustande der Substanz, welche als untere Grenze in der Auflösung der Moleculgruppen anzusehen ist. Mit dieser Auffassung stimmt das Verhalten der Silberpräparate gegen den galvanischen Strom überein, wenn man die Annahme hinzufügt, dass die Leitungsfähigkeit mit dieser Gruppenbildung in Zusammenhang steht, dass dieselbe um so geringer ist, je grösser die Anzahl der Moleküle in den einzelnen Gruppen ist. Die Zunahme der Leitungsfähigkeit durch die Einwirkung der untersuchten Agentien würde dann dem fortschreitenden Zerfall der Moleculgruppen zuzuschreiben sein.

In einer Reihe von Fällen (Temperaturerhöhung, Lichtwirkung) vollzieht sich derselbe *continuirlieh*, wenn das Agens längere Zeit wirkt oder wenn die Wirkung continuirlich gesteigert wird. Eine Rückkehr zu dem früheren Zustande findet nicht statt, auch wenn die Wirkung aufhört. Ausnahmen hiervon (z. B. die geringe Steigerung des Widerstandes erwärmter Präparate im Laufe der Zeit) lassen sich wohl auch durch secundäre Ursachen erklären. Auch die Verwandlungen, welche Salzlösungen und Säuren hervorbringen, könnte man sich continuirlich verlaufend vorstellen, wenn man zunächst ausserordentlich verdünnte Lösungen wirken liesse und dann die Concentration langsam steigerte. Andererseits scheint es für jedes Präparat eine obere Grenze der Leitungsfähigkeit zu geben, indem z. B. erneuerte Erwärmungen dieselbe nicht merklich steigern. Dies zeigte sich auch, als Präparate, deren Leitungsfähigkeit durch Behandlung mit Salzlösungen eine gute geworden war, erwärmt wurden. Auch in diesem Falle trat eine erhebliche Besserung derselben nicht ein.

Wenn nun auch nicht behauptet werden soll, dass dabei bereits der Molecularzustand des gewöhnlichen metallischen Silbers erreicht ist, so wird man doch annehmen dürfen, dass man demselben verhältnissmässig nahe gekommen ist.

Bei dieser Auffassung hat man die Verschiedenartigkeit der besprochenen Silbergattungen der verschiedenen Anzahl

der Molecüle in den einzelnen Gruppen zuzuschreiben, welche eine Folge der Vorgänge bei der Herstellung der Präparate, sowie geringer Beimengungen fremder Bestandtheile der trockenen Schichten ist.

Durch diese Ursachen wird auch die Widerstandsfähigkeit gegen Einwirkungen bedingt, welche bei Gattung IV so bedeutend ist, dass dieselbe nicht allein nach ihrer Herstellung isolirt, sondern auch trotz der Wirkung verschiedener Agentien isolirend bleibt.

Da uns der Mechanismus des Durchganges des electrischen Stromes durch Metalle noch gänzlich unbekannt ist, so sind wir bei der Beantwortung der Frage, warum eine *Ansammlung von Molecülen zu grösseren Gruppen eine Verschlechterung des Leitungsvermögens bewirkt*, auf Hypothesen angewiesen. Sehr beachtenswerth scheint mir in dieser Beziehung die Annahme von W. Giese¹⁾, nach welcher auch bei den Metallen wie bei den Electrolyten der Transport der Electricität nur durch freie Ionen, d. h. durch die Einzelatome dissociirter Molecüle bewirkt wird. Ein solcher, ich möchte sagen letzter Zerfall wird um so häufiger und um so leichter eintreten, je geringer die Anzahl der Molecüle in den einzelnen Gruppen ist. Am Schluss seiner Abhandlung hat W. Giese¹⁾ darauf hingewiesen, dass „*Complexmolecülc*“ das Leitungsvermögen beeinträchtigen und dass alle Ursachen, welche zur Bildung derselben führen können, z. B. metallische Verunreinigungen von geringer Menge in demselben Sinne wirken.

Infolge der Ausscheidung in colloidalem Zustande ist nun die Bildung von Complexmolecülen sehr wahrscheinlich. Daher die geringe Leitfähigkeit.

Hier nach dürfte das theoretisch nicht unwichtige Resultat aus dieser Untersuchung folgen, dass bei dem Silber infolge des Zerfalls von Molecüllgruppen das Leitungsvermögen von sehr geringem Werthe (sogar von dem Werthe Null) bis zu einer beträchtlichen Höhe gesteigert werden kann.

Greifswald, 10. August 1892.

1) W. Giese, Wied. Ann. 37. p. 576. 1889.

2) W. Giese, l. c. p. 608.

II. *Ueber die Brechungsexponenten verdünnter Lösungen; von Wilhelm Hallwachs.*

Vor länger als zwei Jahren stellte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stradling eine Voruntersuchung zur Auffindung einer Methode für die genaue Messung der Brechungsexponentdifferenzen von Wasser und verdünnten wässerigen Lösungen an. Bestimmungen dieser Differenzen für sehr verdünnte Lösungen lagen noch nicht vor. Wir nahmen den Interferentialrefractor als Messinstrument in Aussicht, und es gelang, denselben unserem Zwecke dienlich zu machen. Nachdem die Arbeit dann längere Zeit geruht hatte, wurde sie vor einem Jahre von mir wieder aufgenommen und ihre hauptsächlichsten Resultate vor einigen Monaten veröffentlicht.¹⁾ Das Hauptziel der Arbeit war zu untersuchen, ob die z. B. aus dem electrischen Leistungsvermögen folgenden Constitutionsänderungen, welche beim Verdünnen wässriger Lösungen eintreten, auch auf die Lichtgeschwindigkeit in denselben einen Einfluss gewinnen. Zur Entscheidung dieser Frage ist ausser der Kenntniss der Brechungsexponentdifferenzen auch diejenige der Dichteunterschiede der verdünnten Lösungen gegen Wasser erforderlich, für welche genügend genaue Bestimmungen noch nicht ausgeführt worden sind. Die vorliegende Mittheilung enthält den optischen Theil der Untersuchung.

§ 1. *Messmethode.*

Schaltet man in die zwei monochromatischen Lichtbündel eines Interferentialrefractors zunächst zwei gleiche Körper ein und bringt dann eine Zustandsänderung des einen derselben hervor, so erfolgt eine Verschiebung des Streifensystems. Dieselbe lässt sich einfach durch Abzählen der am Fadenkreuz vorbeiwandernden Streifen ermitteln und daraus die Aenderung des Brechungsexponenten bestimmen, sobald die Zustandsänderung continuirlich und in allen Theilen des Körpers so

1) W. Hallwachs, Götts. Nachr. 1892. Nr. 9.

gleichmässig hervorgerufen werden kann, dass keine Verwirrung des Streifensystems eintritt.

Auf solche Art lassen sich die in unserem Falle erforderlichen Concentrationsänderungen einer Lösung ohne Ueberschreitung der zulässigen Versuchsdauer nicht vornehmen.

Wäre es jedoch möglich, den Streifen des monochromatischen Systems eine jederzeit, auch ohne Verfolgen der Verschiebung, wiedererkennbare Numerirung zu geben, so wäre die beabsichtigte Messung ausführbar. Nach Auswahl z. B. einer schwarzen Franse als Nullpunkt und Einstellung auf dieselbe hätte man das etwa bei Beginn in den Refractor eingeschaltete Wasser durch die Lösung zu ersetzen und dann z. B. durch Drehung der zweiten Refractorplatte das System langsam, unter Abzählung zu verschieben, bis der Nullpunkt wieder am Fadenkreuz erschien. Aus der Verschiebung z in Streifenbreiten, der Dicke D der durchstrahlten Schicht und der Wellenlänge λ des angewendeten Lichtes (Na Licht), ergäbe sich die Aenderung des Brechungsexponenten nach der Formel

$$\Delta n = z \frac{\lambda}{D}.$$

Eine solche Numerirung lässt sich durch Zwischenbeobachtungen mit weissem Lichte erhalten. In dem dabei auftretenden Systeme farbiger, durch ihr Aussehen unterschiedener Streifen findet sich eine achromatische Stelle, die je nach den Umständen schwarz oder weiss oder von mittlerer Helligkeit ist. Eine schwarze Franse ihrer Nachbarschaft wird als Nullpunkt der Numerirung gewählt, die entsprechende im monochromatischen Lichte liefert dann, bis auf eine nach ganzen Streifen zählende einfache Correction den Nullpunkt für die mit diesem Lichte auszuführenden Hauptbeobachtungen; ihre Ermittelung ist an den erforderlichen Stellen einzufügen.

Die erwähnte Correction verdankt ihren Ursprung der Dispersion: die zur Beobachtung gelangende Phasendifferenz entsteht ja aus dem Gegeneinanderwirken des durch die Lösungsänderung und des zu deren Compensation durch Drehen der zweiten Refractorplatte eingeführten Gangunterschiedes. Achromasie findet statt, sobald für alle Farben eine resultirende

Phasendifferenz von gleicher Grösse eintritt. Der Werth derselben ist abhängig von dem Verhältniss, in welchem die beiden entgegenwirkenden „Apparate“ die Gangunterschiede für verschiedene Farben einführen.

Führt z. B. der Refractor die Gangunterschiede für die Linien *F* und *C* im Verhältniss 7,5 : 5,5 ein, die Lösung im Verhältniss 7,0 : 5,0, wie es etwa für $Zn SO_4$ -Lösung der Fall ist, so wird beim Gegeneinanderwirken von 7,5 gegen 7,0 Wellenlängen für *F* sowohl für *F* als auch für *C* die gleiche Phasendifferenz von 0,5 Wellenlängen resultiren. Für die anderen Farben der Lichtquelle resultirt dann im allgemeinen ein sehr nahe gleicher Gangunterschied, sodass man einen achromatischen und zwar schwarzen Streifen bekommt. Würden überall die doppelten Differenzen in der Phase hervorgebracht, so wäre die Achromasie weiss, entsprechend einer ganzen Wellenlänge Phasendifferenz für alle Farben.

Es ändert sich also mit dem Wachsen der gegeneinander wirkenden Gangunterschiede auch die zur Achromasie gehörige resultirende Phasendifferenz, d. h. die Achromasie wandert auf dem mit Natriumlicht erhaltenen compensirten Streifen-system unter Anpassung ihrer Helligkeit an diejenige der darin entsprechenden Stellen langsam fort.

Bei verdünnten Lösungen hat sich die Wanderung als einfach proportional der gesammten Streifenverschiebung ergeben; z. B. wandert bei $Zn SO_4$ die Achromasie immer für 12,5 Streifenbreiten Verschiebung im Natriumlicht um einen Streifen weiter und zwar für grosse und kleine Anfangsconcentrationen um denselben Betrag. Die Grösse dieser Wanderung lässt sich daher verhältnissmässig einfach durch einen Hülfsvorschuss bestimmen. Aus diesem ergibt sich dann, jedesmal wann der zur optischen Compensation einer Lösungsänderung nöthige Gangunterschied des Refractors ermittelt ist, welche Nummern die dunkeln Nachbarstreifen der Achromasie ursprünglich hatten, d. h. wie weit sie vom einmal gewählten Nullpunkt abstehen.

Dieser nach ganzen Streifenbreiten zählende Abstand liefert die oben erwähnte Correction und ist, je nachdem die Wanderung im Sinne der Verschiebung des Streifensystems bei der Lösungsänderung erfolgt oder im entgegengesetzten, von der

gesammten Streifenverschiebung abzuziehen oder zu ihr zu addiren. Bei den von mir untersuchten Lösungen fand immer das erstere statt.¹⁾

Die Beobachtung des Wanderns der Achromasie liefert auch die Dispersionsänderung, welche der betreffenden Variation der Lösungsconcentration entspricht (vgl. § 7).

§ 2. Versuchsanordnung.

Auf einer schweren, $145 \times 64 \times 10$ cm³ Sandsteinplatte, welche im Souterrain eingemauert und durch eingemauerte Sandsteinträger gestützt war, ruhte die Versuchsanordnung. Die beiden, auf der Rückseite versilberten Refractorplatten derselben standen, mit den spiegelnden Flächen vertical, auf getrennten Stativen: die zur Compensation der Gangunterschiede benutzte auf einem Spectrometer, dessen Mikrometerschraube die zu dieser Compensation erforderlichen Drehungen genügend langsam und ruhig auszuführen gestattete. Getragen wurden diese Stativen von schweren Sandsteinblöcken, auf welche Unterlegplatten aufgekittet waren. Die Beleuchtung lieferte ein Bunsen-Brenner, dessen Luftschieber zum Wechsel der Lichtsorten vom Beobachter aus mittels eines Drahtzuges gedreht werden konnte. Zur Einführung des Natriums wurde ein in Na Br-Lösung getauchter Asbeststreifen verwendet.

Die Lichtstrahlen durchliefen zunächst einen Trog mit Alaunlösung, zertheilten sich bei der Reflexion an der ersten Platte in zwei Bündel, deren jedes dann durch eine der Abtheilungen eines zweizelligen Flüssigkeitstroges ging, und trafen schliesslich, nach Reflexion an der zweiten Platte, auf das bis auf einen verticalen Spalt abgeblendete Objectiv des mit Schraubenocularmikrometer versehenen Beobachtungsfernrohres.

1) In einer im Verlauf dieser Arbeit erschienenen Abhandlung „De Jamin'sche Interferentiaalrefractor en hiermede verrichte Brekings-indicesbepalingen door L. H. Siertsema“ (Proefschrift, Groningen 1890) ist eine Methode veröffentlicht, welche der im Folgenden auseinander gesetzten sehr ähnlich ist. Auch sind die Breckungsexponentdifferenzen gegen Wasser für Na Cl, Na² CO³ und Na NO³-Lösungen, allerdings nur unter geringer Variation der Verdünnung und nur bis zu Werthen der letzteren von 20—40 Litern auf das Grammäquivalent bei den verschiedenen Substanzen bestimmt.

Durch dieses gesehen hatten die horizontalen Interferenzstreifen meist einen scheinbaren Abstand von etwa 1 cm.

Um mit der Verdünnung möglichst weit kommen zu können, war ein Flüssigkeitstrog von möglichst grosser Länge wünschenswerth. Mit wachsender Länge steigen sowohl die Anforderungen an Gleichheit der Temperatur in beiden Zellen und die Schwierigkeit diese zu erzielen, als auch die Anforderungen an die Grösse der festen Unterlage für die Apparate. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurde ein 21 cm langer zweizelliger Trog mit umgebendem Wasserbad konstruiert (vgl. Fig. 1 und 2).

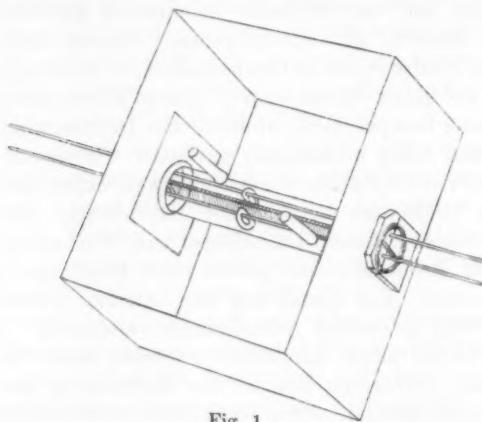


Fig. 1.

Das Innere eines Glasrohres von 4 cm Durchmesser und 21 cm Länge theilte ein in einer Durchmesserebene mit Wachs und Kolophonium eingekitteter Platinstreifen in zwei Längshälften, welche durch seitlich angeschmolzene Röhrchen ihren Zugang, und ihren Abschluss an den Enden durch aufgekittete Glasplatten erhielten. Zur Sicherung des Abschlusses (Fig. 2) steckten die Rohrenden *r* in Messingfassungen mit eben abgeschliffener Endfläche *m* für die Kittung, und der Rand *p* der Platinscheidewand war rechtwinkelig in die Schlitteebene eingebogen.

Um zum Ausgleich von Temperatur und Concentration Rührer zu haben, gingen durch gegenüberliegende, auspolierte Löcher *l* in den Verschlussplatten vor dem obersten Theile

der Kammern Glasstäbchen leicht gleitend hindurch und bewegten im Innern senkrecht auf sie aufgesetzte Kreissegmente *s* aus Platinblech, welche geeignete Ausschnitte *a* für den Lichtdurchgang besassen.

Die Verschlussplatten bestanden aus zwei Theilen: einem oberen *oo* aus Spiegelglas, in welchen die erwähnten Löcher eingebohrt waren und einem dreiviertel des Rohres bedeckenden unteren *PP* aus Planparallelglas.

Diese ganze Vorrichtung liess sich mitten in einen als Bad dienenden Zinkkasten einkitten und zwar vermittels vier-eckiger auf den Umfang der Messingfassungen am Rohrende aufgelöther Zinkblechstücke *zz*, welchen geeignete Ausschnitte in zwei gegenüberliegenden Wänden des Kastens entsprachen. Fig. 1 gibt eine Gesamtansicht des Tropes.

Um die Verdünnung der untersuchten Lösungen genügend variiren zu können und doch die Streifenverschiebung nicht zu gross werden zu lassen, gelangte noch ein zweiter, viel kürzerer Trop zur Anwendung. Zu seiner Herstellung dienten Streifen und Platten aus sehr gutem Spiegelglas, die mit dem zu allen Kittungen verwendeten Gemisch von Wachs und Kolophonum zusammengefügt waren. Eine Platinwand theilte den Trop in zwei Zellen.

Seine von den Lichtstrahlen zu durchlaufende Dicke bestimmte man zunächst direct mit Hülfe eines Fühlhebelsphärometers. Nach Abnahme des Axenlagers der Libelle und Befestigung desselben auf dem unteren Contacttischchen konnte dasselbe mit Hülfe der Sphärometerschraube messbar gehoben

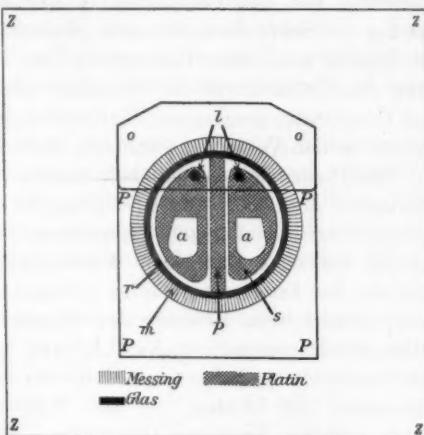


Fig. 2.

und gesenkt werden. Die in ihm ruhende Libelle erhielt senkrecht einen seitlichen, horizontalen Ansatz in Gestalt eines Eisenstäbchens, welches an seinem äusseren Ende ein kurzes, verticales Stahlstäbchen mit zwei guten Spitzen trug. Letzteres war etwas kürzer wie die Trogweite. Nach geeigneter, fester Aufstellung des Troges mit den Endplatten in der Horizontalen stand das Stahlstäbchen im Inneren des Troges so ein, dass es die Endplatten fast berührte. Nach Auflage eines kleinen Uebergewichtes zuerst auf die eine, dann auf die andere Seite der sonst äquilibirten Libelle kamen die Spitzen des Stäbchens mit den Endplatten in Berührung. Durch Handhabung der Schraube stellte man beidemal bei der Berührung die Libelle ein. Der Unterschied der Einstellungen lieferte dann den Ueberschuss der Trogdicke über die Länge des mit dem Comparator gemessenen Stahlstäbchens. Für die Trogdicke an der in den Versuchen benutzten Stelle ergab sich 8,81 mm.

Die Dickenmessung geschah sodann auf eine zweite, wohl überlegene Methode. In jede Trogzelle wurde eine dieselbe fast ganz ausfüllende, gute Spiegelglasplatte eingeschoben und der frei bleibende Raum mit Wasser gefüllt. Nach Einschaltung in den Interferenzrefactor gelangte die Streifenverschiebung, welche beim Ersetzen des Wassers in der einen Troghälfte durch concentrirte Na Cl-Lösung eintrat, zur Messung. Die Verschiebung lieferte mit Hülfe der bekannten Brechungsexponenten der Lösung und des Wassers den Dickenunterschied zwischen Trog und Glasplatte. Nach Ermittelung der Dicke der letzteren ergab sich die Trogdicke gleich 8,825 mm. Die beiden Werthe stimmen bis auf 1,7 Pronille überein.

Die Länge des grossen Troges ergab sich aus Messungen mit dem Kathetometer zu 211,6 mm. Das Verhältniss der Trog längen betrug also 23,98.

§ 3. Lösungen.

Die verschiedenen benutzten Lösungen nahmen bei jeder Substanz ihren Ausgang von einer solchen von grösserer Concentration, z. B. einer Normallösung, deren Gehalt meist durch Dichtebestimmung ermittelt wurde. Aus ihr ging zunächst durch Verdünnen mit Pipette und Messkolben die stärkste Lösung, welche im kleinen Trog bestimmt werden sollte, hervor. Alle übrigen entstanden aus der letzteren unmittelbar vor dem

Versuch durch einmaliges Verdünnen mit Wasser, welches zum Entfernen der Kohlensäure mit einem Luftstrom behandelt¹⁾ ein Leitungsvermögen von höchstens 3×10^{-10} besass.

Die optische Untersuchung erforderte einen möglichst vollständigen Temperaturausgleich zwischen den beiden Trogzellen. Beim grossen Trog würde $\frac{1}{25} - \frac{1}{30}$ Streifenbreite Verschiebung etwa durch $0,001^\circ$ Temperaturdifferenz veranlasst worden sein, beim kleinen durch $\frac{1}{40}^\circ$. Um die Temperatur sich bis zu diesen Beträgen ausgleichen zu lassen, bedurfte es längerer Zwischenpausen bei den Messungen, was die Untersuchung ziemlich zeitraubend machte.

Ich habe mich deshalb zunächst auf eine kleine Zahl von geeignet ausgewählten Substanzen beschränkt, um zu sehen, ob überhaupt ein Einfluss der Constitutionsänderung in Aussicht zu nehmen sei.

Herr stud. K. Forch hat dann im letzten Semester mit meiner Versuchsanordnung noch weitere Substanzen untersucht.

Die benutzten Ausgangslösungen sind sammt ihren Dichten \varDelta , Molekülezahlen m und angewendeten Verdünnungen v (reciproker Werth der Molekülezahl) in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Substanz	\varDelta_{18°	m_{18°	v	Beobachter
Na Cl	1,03920	1,000	4—200	Hallwachs
Mg SO ⁴	1,02855	0,498	4—200	
H ² SO ⁴	1,0300	0,998	2—100	
H Cl	1,01628	1,005	3—150	
Zn SO ⁴	1,01476	0,187	5—250	
Zucker	Gehalt durch Abwägung von Substanz und Lösungsmittel		0,1249	Forch
Na ³ CO ³	1,02205	0,432	2—200	
Cu SO ⁴	1,01818	0,245	4—400	
C ⁴ H ⁶ O ⁶	Gehalt durch Titrieren	0,235	2—200	
C ² H ⁴ O ²		0,920	1—100	

Diese Lösungen weisen erhebliche Verschiedenheiten hinsichtlich der Constitutionsänderung innerhalb der angewendeten Verdünnungen auf.²⁾

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 44. p. 583. 1891.

2) Siehe die Curven über das Leitungsvermögen bei F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885; sowie Beobachtungen von Ostwald,

§ 4. Ausführung der Messungen.¹⁾

a) Hülfsversuche.

Zur Ermittelung des nach § 1 erforderlichen Ganges der Achromasie gelangte bei den meisten Substanzen eine besondere Versuchsreihe zur Ausführung. Variationen der zur Achromasie gehörigen Phasendifferenz waren am schärfsten erkennbar, wenn diese Differenz eine ungerade Anzahl von halben Wellenlängen betrug, d. h. die Achromasie auf einen schwarzen Streifen fiel. Man liess daher diejenige beim Verstärken der Lösung eintretende Streifenverschiebung im Natriumlicht, welche einer Wanderung der Achromasie von einem schwarzen auf den nächsten schwarzen Streifen entsprach, den Gang der Achromasie liefern.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst dem Wasser in der einen Troghälfte so lange langsam von einer concentrirteren Lösung zugefügt, bis die Achromasie auf einen schwarzen Streifen fiel. Drehungen der zweiten Refractorplatte erhielten dabei die Achromasie im Gesichtsfeld und brachten schliesslich den schwarzen Streifen an die Spitze der Ocularschraube. Nach Ersetzung der Lösung durch Wasser gelangte, unter Benutzung von Na-Licht, die der optischen Differenz von Wasser und Lösung entsprechende Streifenverschiebung zur Ermittelung. Dieselbe entsprach nicht der Wanderung der Achromasie um eine volle Streifenbreite, da die, auch zu Anfang des Versuches, wenn in beiden Zellen Wasser war, der unvermeidlichen Ungleichheiten beider Lichtwege halber vorhandene Phasendifferenz nicht gerade eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen betrug.

Nachdem darauf die erste Lösung wieder an Stelle des Wassers der einen Troghälfte getreten war, verstärkte man dieselbe weiter bis zur Verschiebung der Achromasie um eine volle Streifenbreite und ermittelte auf analoge Weise wie oben die entsprechende Streifenverschiebung.

Abhdlgn. d. sächs. Akad. math.-phys. Classe, 15. Nr. 2 p. 95. 1889.
(Weinsäure und Essigsäure.)

1) Bei den ersten Versuchsreihen und verschiedenen Hülsmessungen hat mich Hr. Dr. Zahn unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Auf gleiche Art verfolgte man die weitere Wanderung der Achromasie, bis die entsprechende Streifenverschiebung im Natriumlicht den grössten in den Hauptversuchen benutzten Werth erreicht hatte.

Da, wie schon erwähnt, die Wanderung der Achromasie der entsprechenden Streifenverschiebung ohne merkbare Abhängigkeit von der Anfangsconcentration proportional war, so dass sich z. B. für die 24 mal verdünnteren Lösungen im grossen Trog fast ganz dieselben Werthe ergaben, wie für diejenigen im kleinen Trog, so beanspruchte der Hülfsvorschuss nicht viel Zeit. Zuweilen wurde der letztere mit den Hauptmessungen vereinigt.

b) Hauptmessungen.

Zur Ausführung der Hauptmessungen füllte man zunächst beide Troghälften mit Wasser und stellte den als Anfangspunkt gewählten Streifen im weissen Licht auf die Spitze der Ocularschraube ein. Nach Leerung der einen Troghälfte, Vorspülung mit der zu untersuchenden Lösung und Einfüllung der letzteren, wurde 10—15 Minuten zum Temperaturausgleich gelassen. Zur Beförderung desselben dienten beim grossen Trog die Rührer im Trog und im Wasserbad; ein solches besass der kleine Trog nicht, indessen gestattete dabei ein Thermoelement dem Temperaturausgleich zu folgen. Alle Flüssigkeiten waren übrigens vor dem Einfüllen möglichst genau auf die Temperatur der Tröge gebracht; beim grossen durch Einsetzen in dessen Bad.

Nach dem erfolgten Temperaturausgleich verschob man das im Natriumlicht zu beobachtende Streifensystem, bis wiederum nach Einführung von weissem Licht der Nullpunktstreifen oder einer seiner Nachbarn einstand. Die ganzen Streifenbreiten der Verschiebung ergaben sich durch Abzählen, die Bruchtheile mittels der Ocularschraube.

Nach Ersetzung der Lösung durch Wasser gelangte die, jetzt nach der anderen Seite eingetretene, Streifenverschiebung zum zweiten mal zur Abzählung. Für jede Concentration fanden mehrere Messungen statt, für NaCl und Mg SO_4 unabhängige Controllmessungen, um ein Urtheil über die Genauigkeit zu gewinnen.

Um etwaige kleine Nachwirkungen, die sich mit der zuerst angewendeten, später in ihrer Construction mit Erfolg verbesserten Mikrometerschraube zur Drehung der zweiten Refractorplatte hätten ergeben können, zu eliminiren, wurden für die Ermittelung der Bruchtheile der Streifenverschiebung besondere Versuchsreihen ausgeführt, bei welchen die genannte Platte ihre Lage behielt.

§ 5. Resultate.

a) Genauigkeit.

Die sehr schönen Interferenzstreifen von etwas mehr als 1 cm scheinbarem Abstand standen, rasche Temperaturänderungen des Zimmers ausgenommen, sehr ruhig, verschoben sich z. B. in einer Woche nicht mehr als um 0,1 Streifenbreite, sodass die für den Temperaturausgleich nothwendigen Pausen keine merkbaren Fehler wegen Aenderung der Nulllage veranlassten. Ausnahmsweise traten vorübergehende ziemlich rasche Schwankungen hin und her bis zu 0,1 Streifenbreiten ein, wohl durch Luftströmungen veranlasst.

Die ermittelten Streifenverschiebungen sind nach meiner Schätzung im allgemeinen etwa auf 0,1 Streifenbreiten genau. Bei der verdünntesten Lösung der einzelnen Substanzen habe ich die Genauigkeit nicht ganz soweit treiben können. Vielleicht hat dabei die nicht ganz einfache Manipulation des Entleerens und Wiederfüllens des Troges einen Einfluss ausgeübt.

Die Versuche mit Zucker, Na Cl und Mg SO⁴ gelangten zuerst zur Ausführung, die mit den anderen Substanzen später nach kleinen Abänderungen in der Ausführungsweise der Versuche. Deshalb sind die letzteren den ersten an Genauigkeit wohl etwas überlegen.

b) Temperatur.

Um der Bestimmung des Temperaturcoeffizienten, welche wegen der für die Ruhe der Streifen geforderten allseitig gleichen Temperatur sehr umständlich ist, überhoben zu sein, habe ich letztere bei den Versuchen constant gehalten; der Beobachtungsraum gestattete dies vollkommen genügend. Einige Bestimmungen von jenen Coeffizienten lieferten den Nachweis, dass die noch übrig bleibenden kleinen Temperaturschwankungen ohne schädlichen Einfluss sind.

Bei den im Sommer ausgeführten Versuchen des Hrn. Forch sind die Temperaturänderungen etwas grösser. Jedoch würden deshalb die Werthe von $v \Delta n$ (s. § 5 c) für die grösseren Verdünnungen nur im Maximum um 0,5 bis 0,6 Proc. zu verkleinern sein.

e) Zusammenstellung der Bestimmungen.¹⁾

In der folgenden Uebersicht der Bestimmungen bedeutet:
 v die Verdünnung; Volumen der Lösung, welches ein Grammäquivalent enthält, in Litern;

Δn die Differenz der Brechungsexponenten von Wasser und Lösung für Natriumlicht;

z die zur vorigen gehörige Streifenverschiebung;

$v \Delta n$ die molekulare Brechungsänderung;

t die Temperatur;

λ das specifische molekulare Leitungsvermögen²⁾;

$\alpha = \lambda / \lambda_\infty$; λ_∞ ist das λ für $v = \infty$.²⁾

$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$.

v	z	t	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
2,01	45,47	13,2	30,36	0,610	189	0,50
2,68	34,66	13,2	23,15	0,620	191	0,50
4,02	23,55	13,2	15,73	0,632	196	0,52
(8,04)	(12,65)	(13,1)	(8,45)	(0,679)	206	0,54
64,4	45,83	13,0	1,276	0,822	274	0,72
96,6	31,41	13,0	0,875	0,844	285	0,75
(193,2)	(15,98)	(13,1)	(0,445)	(0,859)	302	0,80
∞					380	

H Cl.

v	z	t	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
2,99	41,67	13,3	27,83	0,838	307	0,86
5,98	20,98	13,2	14,01	0,844	319	0,90
71,8	42,51	13,1	1,184	0,856	341	0,96
143,6	21,33	13,1	0,594	0,859	342	0,96
∞					355	

1) Einige früher, Gött. Nachr. 1892 Nr. 9, vernachlässigte, kleine Correctionen sind jetzt angebracht. Die Verdünnungen der ZnSO_4 -Lösungen waren früher 6,5 Proc. zu klein angenommen.

2) Nach F. Kohlrausch und für Essigsäure und Weinsäure nach W. Ostwald, I. p. 388 cit.

$\frac{1}{2}$ Mg SO⁴.

v	α	t	$10^4 \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$100 \text{ } v \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$\lambda \text{ } 10^7$	α
4,02	46,10	13,9	30,78	<u>1,237</u>	39,2	0,37
8,04	23,46	13,8	15,67	<u>1,259</u>	45,2	0,44
96,6	49,10	14,5	1,366	<u>1,320</u>	70,5	0,66
193,2	24,81	14,1	0,690	<u>1,334</u>	78,5	0,74
(386)	(12,68)	(14,2)	(0,352)	(1,86)	86,0	0,81
∞					106,5	

 $\frac{1}{2}$ Zn SO⁴.

v	α	t	$10^4 \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$100 \text{ } v \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$\lambda \text{ } 10^7$	α
5,32	42,02	13,5	28,06	<u>1,495</u>	37,5	0,35
10,65	21,29	13,5	14,22	<u>1,515</u>	43,2	0,41
127,9	44,71	13,6	1,245	<u>1,593</u>	70,4	0,67
255,8	22,54	13,6	0,628	<u>1,606</u>	78,5	0,74
(512)	(11,19)	(13,6)	(0,312)	(1,59)	85,0	0,80
∞					106,6	

Na Cl.

v	α	t	$10^4 \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$100 \text{ } v \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$\lambda \text{ } 10^7$	α
4,00	38,8	13,8	25,9	<u>1,04</u>	80,8	0,78
8,00	19,5	14,1	13,0	<u>1,04</u>	85,1	0,82
96,1	39,7	14,1	1,10	<u>1,06</u>	95,7	0,92
192,2	19,7	14,1	0,551	<u>1,06</u>	97,7	0,94
(384)	(10,1)	(14,1)	(0,281)	(1,08)	99,3	0,96
∞					104,0	

Zucker.

v	α	t	$10^4 \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	$100 \text{ } v \text{ } \mathcal{A} \text{ } n$	α
16,0	46,2	14,0	30,9	<u>4,93</u>	
52,0	23,4	13,9	15,63	<u>4,99</u>	
384	46,4	14,0	1,29	<u>4,97</u>	
769	23,5	14,2	0,653	<u>5,03</u>	
(1573)	(11,8)	(14,1)	(0,328)	(5,04)	0

Beobachtungen des Hrn. Forch:

 $\frac{1}{2}$ CuSO₄.

<i>v</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
4,08	53,42	16,3	35,68	1,456	33,7	0,31
8,16	27,10	16,4	18,10	1,477	39,0	0,36
16,32	13,83	16,3	9,24	1,508	45,3	0,41
98,0	57,28	16,7	1,595	1,564	65,8	0,60
196,0	28,66	16,3	0,798	1,565	74,3	0,68
392,0	14,32	16,8	0,399	1,563	83,3	0,76
∞					110,0	

 $\frac{1}{2}$ Na₂CO₃.

<i>v</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
2,32	76,00	15,9	50,77	1,178	51,0	0,40
4,64	38,86	15,9	25,98	1,205	60,0	0,47
9,28	19,63	15,8	13,12	1,217	66,0	0,52
55,7	80,59	16,4	2,244	1,249	84,5	0,67
111,5	40,86	16,2	1,138	1,253	90,5	0,71
223	20,43	16,4	0,569	1,268	96,5	0,76
∞					126,5	

Essigsäure.

<i>v</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
1,09	60,83	15,3	40,64	0,443	1,4	0,00
2,18	30,57	15,2	20,42	0,445	2,2	0,01
4,36	15,35	15,1	10,25	0,447	2,9	0,01
26,18	62,00	16,2	1,727	0,452	7,7	0,02
52,4	31,00	16,4	0,863	0,452	10,9	0,03
104,7	15,52	16,4	0,432	0,452	15,1	0,04
∞					360	

Weinsäure.

<i>v</i>	<i>x</i>	<i>t</i>	$10^4 \Delta n$	$100 v \Delta n$	$\lambda 10^7$	α
2,125	65,03	16,6	43,44	0,923	15,7	0,04
4,25	32,82	16,7	21,93	0,932	21,9	0,06
8,50	16,52	16,7	11,04	0,938	30,5	0,09
51,05	68,92	17,5	1,919	0,980	73,3	0,20
102,1	34,92	17,3	0,972	0,992	96,3	0,27
204,2	17,79	17,3	0,495	1,011	128,6	0,36
∞					360	

Die Zahlen der vorstehenden Tabellen ergeben eine bedeutende Zunahme von $v \Delta n$, des „molekularen Brechungszuwachses“, mit der Verdünnung bei Schwefelsäure; $Mg SO_4$, $Zn SO_4$, $Cu SO_4$, $Na^3 CO^3$ und Weinsäure zeigen ebenfalls einen beträchtlichen; $H Cl$, $Na Cl$ und Essigsäure einen kleinen aber bemerkbaren Anstieg.

Für Zucker ist Folgendes zu bemerken. Man gewann die einzelnen Lösungen nicht direct aus der Ausgangslösung wie bei den anderen Substanzen, sondern die Lösung $v = 384$ wurde aus der von $v = 16$, die Lösung $v = 769$ aus der von $v = 32$ gewonnen. Die letztere scheint nicht genau die doppelte Verdünnung besessen zu haben, wie die $v = 16$ Lösung; die Tabelle zeigt dies. Um einen etwaigen Einfluss der Verdünnung auf den Gang von $v \Delta n$ zu constatiren, sind also hier die Lösungen $v = 16$ und $v = 384$ mit einander zu vergleichen, ebenso $v = 32$ und 769. Ein Einfluss der Verdünnung ist zum mindesten sehr gering.

§ 6. Folgerungen.

Bei Betrachtung der mitgetheilten Zahlen wird man daran denken können, dass die fortschreitende Constitutionsänderung auf den Werth des molekularen Brechungszuwachses Einfluss hat, wenn auch das Beobachtungsmaterial zu einem allgemeinen Schluss nicht hinreicht. Gerade die Substanzen (H^2SO_4 , $Mg SO_4$, $Zn SO_4$, $Cu SO_4$, $Na^3 CO^3$, $C^4 H^4 O^6$), welche eine erhebliche Aenderung von α innerhalb des Gebietes der benutzten Verdünnungen zeigen, ergeben auch ein stärkeres Wachsen des molekularen Brechungszuwachses; der geringeren Aenderung bei $H Cl$, $Na Cl$, $C^2 H^4 O^2$ entspricht eine geringere Aenderung von $v \Delta n$ und für den Zucker, für dessen Constitution wir keine Aenderung mit der Verdünnung der Lösung anzunehmen haben, bleibt letzteres wesentlich constant. Dass eine Constitutionsänderung, welche gleiche Aenderungen von α (Dissociationsgrad) hervorruft, bei verschiedenen Substanzen optisch sehr verschiedenen quantitativen Einfluss haben würde, ist von vornherein zu erwarten.

Es ist indess zu bedenken, dass der Gang in den Werthen von $v \Delta n$ eventuell auch auf einem besonderen Verhalten der Dichte der Lösungen beruht.

In erster, ziemlich weitgehender Annäherung lässt sich ja die in Wellenlängen gemessene Lichtverzögerung einer Lösung, solange keine Constitutionsänderung vorliegt, aus derjenigen des Wassers und der gelösten Substanz auf sehr einfache Weise berechnen, wie die Beobachtung gezeigt hat. Denkt man sich die in einer Schicht Lösung enthaltene gelöste Substanz und das Wasser, unter Beibehaltung ihres zur Dicke senkrechten Querschnittes, in getrennten Schichten angeordnet, die Substanz als festen Körper, so ergeben diese, hintereinander geschaltet, dieselbe Lichtverzögerung, wie die Lösung. Dies ist der Inhalt der $(n - 1)/d$ Formel für das Brechungsvermögen. Unsere Messung führt nun direct zur Kenntniß des Unterschiedes der Brechungsexponenten von Wasser und Lösung, bez. der Lichtverzögerungen gleich dicker Schichten von beiden. Dieser Unterschied hat zwei Ursachen. Denken wir uns erst den Tropf mit Wasser gefüllt und fügen dann die geforderte Menge Substanz zu, so tritt von dieser in die von dem Licht zu durchlaufende Schicht ein, während gleichzeitig aus jedem Raumtheil etwas Wasser austritt. Die austretende Wassermenge ist der Molekülezahl der Lösung nicht völlig proportional, sondern sie nimmt schneller ab als diese, wechselt eventuell sogar ihr Vorzeichen. Bei verdünnteren Lösungen haben wir dann infolge des geringeren Wasseraustrittes eine im Verhältniss zum Salzgehalt grössere Lichtverzögerung oder eine stärkere Vermehrung des molecularen Zuwachses des Brechungsexponenten.

Durch diesen Umstand wird die Zunahme von $v \Delta n$ jedenfalls mitbedingt. Soweit ich in der Literatur Angaben über die Dichte verdünnter Lösungen gefunden habe, wird eine so bedeutende Zunahme der molecularen Dichteänderung mit der Verdünnung, dass sie den Gang von $v \Delta n$ erklären könnte, innerhalb unserer Concentrationen nicht angenommen. Indess sind die Dichten verdünnter Lösungen zu wenig genau bekannt, sodass wir zu einem endgültigen Schlusse erst nach der Bestimmung dieser Grössen gelangen können. Wird sich dann herausstellen, dass das sogenannte Molecularvolumen einer Substanz in der Lösung sich im Bereiche unserer Verdünnungen noch so erheblich mit abnehmender Concentration vermindert, dass diese Verminderung allein zum Hervorbringen des Ganges

von $v \Delta n$ ausreicht, so hätte man einerseits für diese, vielleicht unter Bezugnahme auf die Constitutionsänderungen, eine Erklärung zu suchen; andererseits würde ein solches Ergebniss die Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit in Lösungen von den beim Verdünnen eintretenden Constitutionsänderungen erweisen. Die Dichtebestimmungen sind in Angriff genommen.

§ 7. Dispersionsänderung.

Wie § 1 erwähnt, gestattet die Beobachtung der Wanderung der Achromasie auch die Dispersionsdifferenz zwischen Wasser und Lösung zu bestimmen.

Wenn durch Drehen der zweiten Refractorplatte die Phasendifferenz der beiden Lichtbündel für Natriumlicht um d Wellenlängen geändert wird, so möge die dabei für Licht von der Wellenlänge λ entsprechende Variation qd heissen. Reicht die angegebene Phasendifferenzänderung d gerade hin, um bei fortwährender Compensation durch Verstärken der Lösung die Achromasie um einen Streifen weiter rücken zu lassen, so muss der resultirende Gangunterschied um eine Wellenlänge geändert, bez. vermehrt sein, da die Achromasie beim Verstärken der Lösung in unseren Versuchen gleichsinnig mit den Streifen wandert.

Diese Vermehrung ist für alle Farben dieselbe, da das Eintreten der Achromasie gleiche Phasenunterschiede für alle Farben zur Bedingung hat. Wir haben also durch den Refractor qd , durch Verstärken der Lösung $-(qd-1)$ Wellenlängen Phasendifferenz eingeführt.

Sind die Refractorconstanten q bekannt und d durch den Versuch ermittelt (vgl. § 4a), so lässt sich die in Wellenlängen gemessene Differenz s der optischen Längen von Lösung und Wasser für Licht von beliebiger Wellenlänge λ angeben, wenn sie für Natriumlicht (s_D) ermittelt ist. Man hat

$$s = \frac{s_D}{d} (qd - 1).$$

Die Differenz Δn der Brechungsexponenten für die Wellenlänge λ ist dann:

$$\Delta n = s \frac{\lambda^{(1)}}{D} = \frac{\lambda}{\lambda_D} \frac{(qd-1)}{d} \Delta n_D.$$

1) Vgl. § 1

Führen wir für die zu den Linien F , D , C gehörigen Differenzen die Bezeichnungen Δn_F , Δn_D , Δn_C ein und nennen die Constanten q für diese Linien f , 1 und c , so ergibt sich der als Maass für die Dispersionsvermehrung dienliche Werth:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} &= \frac{\lambda_F(fd-1) - \lambda_C(ed-1)}{\lambda_D(d-1)} \\ &= \frac{d}{d-1} \frac{f\lambda_F - e\lambda_C + \lambda_C - \lambda_F}{\lambda_D} - \frac{\lambda_C - \lambda_F}{\lambda_D} \\ &= A_1 \frac{d}{d-1} - A_2,\end{aligned}$$

wo A_1 und A_2 Constanten des Apparates sind. Dieser Werth ist nach den Versuchsergebnissen von der Concentration jedenfalls sehr wenig abhängig.

Da der durch Drehung der zweiten Refractorplatte um den Winkel α , für Licht von der Wellenlänge λ , bei Platten von der Dicke e und dem Brechungsexponenten n_λ eingeführte Gangunterschied

$$p = \frac{e \alpha}{\lambda \sqrt{n_\lambda^2 - \frac{1}{2}}}$$

ist, so erhält man

$$q = \frac{\lambda_D \sqrt{n_D^2 - \frac{1}{2}}}{\lambda \sqrt{n_\lambda^2 - \frac{1}{2}}} = \frac{\lambda_D}{\lambda} \left[1 - \frac{n_\lambda - n_D}{n_D - \frac{1}{2} n_D} \right],$$

letzteres unter Vernachlässigung von Grössen zweiter Ordnung. Die Dispersion des Glases ist, wie ersichtlich, von sehr geringem Einfluss auf q . Für die benutzten Refractorplatten aus Crownglas wurde $n_F - n_D = 0,0060$ angenommen, was auch der Angabe des Fabrikanten (Steinheil) entspricht. Daraus folgt:

$$c = 0,8995, \quad f = 1,2064.$$

Die Berechnung der Constanten A_1 und A_2 ergibt dann:

$$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} = 0,2827 \frac{d}{d-1} - 0,2887.$$

Als Beispiel für die Bestimmung der Dispersionsänderung nach dieser Methode mögen die Werthe für H_2SO_4 -Lösungen.

dienen. Sei σ die Streifenverschiebung im Natriumlicht für eine Lösung, welche die Achromasie auf den Streifen von der Ordnungsnummer z fallen lässt, dann erhielt man:

$$\begin{array}{l} \text{Kleiner Trog} \quad \left\{ \begin{array}{lllll} z & 1 & 2 & 3 & 4 \\ (v = 2 \text{ bis } 12) & \left\{ \begin{array}{llll} \sigma & 8,0 & 19,6 & 30,3 & 41,9 \end{array} \right. \end{array} \right. \\ \text{Grosser Trog} \quad \left\{ \begin{array}{lllll} z & 1 & 2 & 4 & 5 \\ (v = 70 \text{ bis } 600) & \left\{ \begin{array}{llll} \sigma & 5,2 & 15,8 & 37,7 & 48,3 \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array}$$

Die einzelnen Werthe von σ sind Ergebnisse je eines Versuches, keine Mittelwerthe.

Die Ausrechnung ergibt für die erste Reihe $d = 11,2$, für die zweite $d = 10,9$; die mittleren Fehler sind 0,3 und 0,6 Streifenbreiten. Es folgt dann:

$$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D} = 0,0215, \text{ bez. } 0,0225.$$

Die mittleren Fehler dieser Werthe betragen 4 Proc., bez. 8 Proc., eine für derartige Bestimmungen erhebliche Genauigkeit; den angegebenen 8 Proc. entspricht eine Änderung des Brechungsexponenten um eine Einheit der siebenten Decimale. Eventuell kann die Genauigkeit durch Ausführung mehrerer Versuchsreihen ja noch vergrössert werden.

Während die Verdünnungen im grossen Trog das 24fache von denen im kleinen betragen, bleibt die Dispersionsänderung in den Grenzen der Versuchsfehler dieselbe. Sowohl in diesem Verhalten, als auch in Bezug auf Genauigkeit stimmten die Versuche mit anderen Substanzen mit den besprochenen überein. Die erhaltenen Dispersionsänderungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	H^3SO^4	HCl	$ZnSO^4$	$MgSO^4$	$NaCl$	Zucker	$C^2H^4O^3$
$\frac{\Delta n_F - \Delta n_C}{\Delta n_D}$	0,0220	0,0450	0,0184	0,0179	0,0388	0,0124	0,0207

Aus den von Siertsema l. c. gegebenen Werthen für $NaCl$ berechne ich $(\Delta n_F - \Delta n_C) / \Delta n_D$ zu 0,0355 also in guter Uebereinstimmung.

Strassburg i. E., Physik. Institut, August 1892.

III. *Ueber Capillaritätsconstanten;* *von Mathias Cantor.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—7.)

§ 1. Nach der Lippmann¹⁾-Helmholtz'schen²⁾ Theorie sollte der Randwinkel eines Electrolyten gegen ein Metall abhängig sein vom Polarisationszustande der gemeinschaftlichen Fläche. In dem Falle, wo Quecksilber die eine Fläche bildet, ist dies auch leicht zu beobachten. Da man nun aber durch Amalgame einen stetigen Uebergang zum festen Metall wenigstens sich vorstellen kann, so ist kein Grund einzusehen, warum der Randwinkel, welchen eine Flüssigkeit mit einem festen Metall bildet, nicht auch von der Polarisation der gemeinsamen Fläche beeinflusst werden sollte.

Um dies zu untersuchen, lässt sich eine Methode anwenden, welche in ihrer Ausführung sehr ähnlich ist der von Sondhaus³⁾ zuerst gebrauchten. Von Sondhaus sowohl, als auch bei der späteren Anwendung seines Verfahrens ist aber eine eingehendere theoretische Untersuchung unterlassen und infolge dessen sind wesentliche Punkte übersehen worden, so z. B., dass der Zug im allgemeinen vom Randwinkel abhängig ist, ferner der Einfluss der Dicke des Ringes und ist die Methode mit einer gewissen Unbestimmtheit behaftet, welche das Abreissen des Ringes oder Aufziehen bis zu einer mehr oder weniger willkürlichen Höhe mit sich führt. Von diesen Mängeln lässt sich aber das Verfahren befreien, wenn man die seither gemachten Voraussetzungen fallen lässt und bemerkt, dass ein gut definirtes und experimentell scharf beobachtbares Maximum des Zuges vorhanden ist. Es soll zunächst die Theorie dieser Methode entwickelt werden.

I. Theil. Horizontaler Ring von einer Flüssigkeit benetzt.

Theorie.

§ 2. Ein horizontal gestellter Ring von kreisförmigem Querschnitt liegt auf der Oberfläche einer Flüssigkeit (Fig. 1).

1) Lippmann, Ann. de chim. et phys. 5. 5. p. 494. 1875.

2) Helmholtz, Ges. Abhandl. 1. p. 925. 1881.

3) Sondhaus, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7. p. 266. 1878.

Wird der Ring parallel zu sich selbst von der Flüssigkeit abgehoben, so wird auf diese ein Zug ausgeübt, dessen Grösse sich mit der Erhebung von der Flüssigkeit ändert. Es lässt sich zeigen, dass er dabei einen Maximalwerth erreicht. Die Grösse des Zuges und die Bedingung des Maximums soll aufgesucht werden.

Durch das Abheben des Ringes entstehen zwei Flüssigkeitsoberflächen, eine innerhalb des Ringes und von diesem begrenzt, die andere an der Aussenseite des Ringes, von der vorausgesetzt werden soll, dass sie sich ins Unendliche erstreckt. Es bezeichne

R den Radius des Ringes, φ den des Querschnittes,

ω den Randwinkel,

α und β die Capillarconstanten an der freien und gemeinsamen Fläche,

s das specifische Gewicht der Flüssigkeit,

P den gesuchten Zug.

Die Flächen sollen auf ein Axensystem bezogen werden, dessen Z -Axe in die Axe des Ringes, die X -Axe darauf senkrecht durch die ebenen Flüssigkeitselemente geht und es seien

z_1 , r_1 und r_1' Ordinate und Krümmungsradien der inneren,

z_2 , r_2 und r_2' Ordinate und Krümmungsradien der äusseren Fläche,

φ der Winkel, welchen ein Radius des kreisförmigen Querschnittes mit der Verticalen bildet, γ_1 und γ_2 die Werthe von φ , wo die innere und äussere Fläche in den Ring einschneidet.

Denkt man sich dem Ringe eine kleine Verschiebung nach aufwärts δz ertheilt, so dass der Rand unverändert bleibt, so erfahren die Oberflächen Vergrösserungen, die mit $\delta F_1'$ und $\delta F_2'$ bezeichnet werden sollen und es ist:

$$\delta F_1' = \int \delta n_1' \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'} \right) dF_1 + U_1 \sin(\omega + \gamma_1) \delta z$$

$$\delta F_2' = \int \delta n_2' \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'} \right) dF_2 + U_2 \sin(\omega + \gamma_2) \delta z,$$

wo $\delta n_1'$ und $\delta n_2'$ die Verschiebungen bedeuten, welche infolge der Verrückung δz längs den Normalen der entsprechenden

Flächen eintreten, U_1 und U_2 aber die Länge der Contouren der inneren und äusseren Flächen.

Eine zweite mögliche Verrückung ist ein Gleiten der Flächen längs des Ringes, wodurch γ_1 und γ_2 um $\delta\gamma_1$ und $\delta\gamma_2$ verändert werden. Hierdurch sollen die Flächen Vergrösserungen erfahren $\delta F_1''$ und $\delta F_2''$ und ist:

$$\delta F_1'' = \int dF_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'} \right) \delta n_1'' + U_1 \varrho \cos \omega \delta \gamma_1$$

$$\delta F_2'' = \int \delta F_2 \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'} \right) \delta n_2'' + U_2 \varrho \cos \omega \delta \gamma_2.$$

Die gemeinsame Fläche von Ring und Flüssigkeit erleidet eine Veränderung

$$\delta G = U_1 \varrho \delta \gamma_1 + U_2 \varrho \delta \gamma_2.$$

Setzt man

$$\delta F_1 = \delta F_1' + \delta F_1'' \quad \text{und} \quad \delta F_2 = \delta F_2' + \delta F_2'',$$

$$\delta n_1 = \delta n_1' + \delta n_1'' \quad \delta n_2 = \delta n_2' + \delta n_2'',$$

so kann die capillare Arbeit geschrieben werden:

$$-\alpha(\delta F_1 + \delta F_2) - \beta \delta G,$$

die Arbeit der Schwere:

$$-s/z_1 \delta n_1 dF_1 - s/z_2 \delta n_2 dF_2 - s/z \delta n dG,$$

wo z die Ordinate und δn die Verschiebung längs der Normalen der gemeinsamen Fläche ist. Dabei ist $\delta n = \cos \varphi \delta z$.

Berücksichtigt man noch das Gewicht M des Ringes und den auf ihn ausgeübten Zug P , deren Arbeit $-M\delta z$ und $P\delta z$ sind, so folgt aus dem Prinzip der virtuellen Geschwindigkeit als Gleichgewichtsbedingung:

$$\begin{aligned} & -\alpha \int \delta n_1 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'} \right) dF_1 - \alpha \int \delta n_2 \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'} \right) dF_2 \\ & - \alpha U_1 \sin(\omega + \gamma_1) \delta z - \alpha U_2 \sin(\omega + \gamma_2) \delta z - \alpha U_1 \varrho \cos \omega \delta \gamma_1 \\ & - \alpha U_2 \varrho \cos \omega \delta \gamma_2 - \beta U_1 \varrho \delta \gamma_1 - \beta U_2 \varrho \delta \gamma_2 - s/z_1 \delta n_1 dF_1 \\ & - s/z_2 \delta n_2 dF_2 - \delta z s/z \cos \varphi dG - M\delta z + P\delta z = 0, \end{aligned}$$

woraus in bekannter Weise folgt:

$$(1) \quad s z_1 = -\alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1'} \right) \quad s z_2 = -\alpha \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_2'} \right),$$

$$(2) \quad P = M + \alpha U_1 \sin(\omega + \gamma_1) + \alpha U_2 \sin(\omega + \gamma_2) + s/z \cos \varphi dG.$$

Für alle Punkte von G hat man:

$$z = k + \varrho(1 - \cos \varphi),$$

wo k die Ordinate des tiefsten Punktes des Ringes bezeichnet.

Ferner ist:

$$dG = 2\pi[R + \varrho \sin \varphi] \varrho d\varphi.$$

Die Integration im letzten Gliede von (2) ist auszudehnen von 0 bis γ_1 und von 0 bis γ_2 und ergibt mit Vernachlässigung des sehr kleinen Gliedes mit ϱ^3 :

$$U\varrho s k(\sin \gamma_1 + \sin \gamma_2) + \frac{U\varrho^3 s}{2} [\sin \gamma_1(2 - \cos \gamma_1) - \gamma_1 + \sin \gamma_2(2 - \cos \gamma_2) - \gamma_2].$$

Hierbei ist

$$U = 2\pi R,$$

dagegen:

$$U_1 = 2\pi(R - \varrho \sin \gamma_1) \text{ und } U_2 = 2\pi(R + \varrho \sin \gamma_2).$$

Setzt man letztere Werthe in (2) ein, so erhält man:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = M + \alpha \cdot 2\pi [R(\sin \overline{\omega + \gamma_1} + \sin \overline{\omega + \gamma_2}) \\ \quad + \varrho(\sin \gamma_2 \sin \overline{\omega + \gamma_2} - \sin \gamma_1 \sin \overline{\omega + \gamma_1})] \\ \quad + U\varrho s k(\sin \gamma_1 + \sin \gamma_2) + \frac{U\varrho^3 s}{2} [\sin \gamma_1(2 - \cos \gamma_1) - \gamma_1 \\ \quad + \sin \gamma_2(2 - \cos \gamma_2) - \gamma_2]. \end{array} \right.$$

Wenn \bar{z}_1 und \bar{z}_2 die Ordinaten der höchsten Punkte der inneren und äusseren Fläche sind, so würde für einen Ring von unendlich grossem Radius

$$\bar{z}_1 = \bar{z}_2 = \bar{z}$$

und ebenso

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma.$$

Durch die endliche Krümmung des Ringes aber wird bewirkt, dass

$$\bar{z}_1 > z > \bar{z}_2$$

$$\gamma_1 > \gamma > \gamma_2.$$

Dabei sind \bar{z}_1 , \bar{z}_2 und γ_1 , γ_2 Functionen von R .

Denkt man sich nun ein Stück des Ringes herausgeschnitten und im entgegengesetzten Sinne gebogen, sodass $+R$ übergeht in $-R$, während alles andere unverändert bleibt, so wird auch \bar{z}_1 in \bar{z}_2 , γ_1 in γ_2 übergehen.

Ist daher $\bar{z}_1 = \varphi(R)$, so ist $\bar{z}_2 = \varphi(-R)$

$$\gamma_1 = \psi(R) \quad \gamma_2 = \psi(-R).$$

Es soll nun vorausgesetzt werden, dass R so gross gegen ϱ genommen wird, dass Glieder mit ϱ/R und höheren als der ersten Potenz von $1/R$ vernachlässigt werden können gegen die mit $1/R$.

Setzt man dann $1/R = \mu$ und entwickelt nach Potenzen von μ , so erhält man:

$$\bar{z}_1 = \varphi(0) + \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right)_0 \quad \gamma_1 = \psi(0) + \mu \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_0$$

$$\bar{z}_2 = \varphi(0) - \mu \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right)_0 \quad \gamma_2 = \psi(0) - \mu \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_0$$

$$\bar{z}_1 + \bar{z}_2 = 2\varphi(0) = 2\bar{z} \quad \text{wo } \psi(0) = \gamma.$$

Irgend eine Function von γ_1 kann dann geschrieben werden:

$$(4) \quad \begin{cases} F(\gamma_1) = F(\gamma) + \mu \frac{\partial F}{\partial \gamma} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_0 \text{ und ebenso} \\ F(\gamma_2) = F(\gamma) - \mu \frac{\partial F}{\partial \gamma} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_0. \end{cases}$$

Wenn man diese Ausdrücke auf (3) anwendet, so vereinfacht sich diese Gleichung zu:

$$(I) \quad \begin{cases} P = M + 2\alpha U \sin(\omega + \gamma) + 2U\varrho sk \sin \gamma \\ \quad + U\varrho^2 s [\sin \gamma (2 - \cos \gamma) - \gamma]. \end{cases}$$

Aus der Figur folgt nun:

$$\bar{z}_1 = k + \varrho(1 - \cos \gamma_1) \quad \bar{z}_2 = k + \varrho(1 - \cos \gamma_2).$$

$$2\bar{z} = z_1 + z_2 = 2k + \varrho[2 - (\cos \gamma_1 + \cos \gamma_2)].$$

Dies geht durch (4) über in:

$$\bar{z} = k + \varrho(1 - \cos \gamma).$$

\bar{z} aber ist Steighöhe an einem Ringe von ∞ grossem Radius, daher bekanntlich gegeben durch:

$$(II') \quad \bar{z} = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} \sqrt{1 + \cos(\omega + \gamma)},$$

sodass man hat:

$$(II) \quad k = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} \sqrt{1 + \cos(\omega + \gamma)} - \varrho(1 - \cos \gamma).$$

Durch (I) ist P für alle Werthe von k gegeben; der grösste Werth von P wird bestimmt sein durch

$$(III) \quad \frac{dP}{dk} = 0.$$

Beobachtet man daher das Maximum von P und den zugehörigen Werth von k , so sind durch die drei Gleichungen (I), (II), (III) die drei Unbekannten α , ω , γ bestimmt.

Versuchsanordnung.

§ 3. Bei Ausführung dieser Methode ist es höchst wesentlich, dass der Ring genau horizontal gestellt und ebenso abgehoben wird, dass ferner der Zug ganz stetig und ohne jede Erschütterung vergrössert wird. Anfänglich versuchte ich es, den Ring an eine Waage zu hängen und das scheinbare Gewicht desselben zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass bei dieser Anordnung die Voraussetzungen der Rechnung nicht zu erfüllen waren. Dies gelang erst, als nach Angabe des Hrn. Prof. Braun der *Ring festgestellt* und die Schale, welche die Flüssigkeit enthielt, in die Waagevorrichtung gebracht wurde (Fig. 2).

Statt der Waage wurde eine horizontal durch die ganze Länge des Zimmers gespannte Spirale benutzt. Nach vielen Versuchen erwies sich eine aus 0,2 mm dickem Klavierstahldraht 3 mm weit gewundene Spirale am geeignetsten.

In der Mitte trug die Spirale ein Häkchen zur Aufnahme eines Gehänges, in welches die weite Nickelschale gestellt werden konnte. Das Gehänge war ferner zur Erleichterung der Beobachtungen mit einem in Vaselinöl tauchenden Dämpfer und einem Waagschälchen versehen, in welches ein passendes Gewicht gelegt wurde. Der Ring war in folgender Weise befestigt:

An einer durchlochten Messingscheibe befanden sich drei Zinken, an deren Enden der Ring so angelöthet wurde, dass alle seine Theile genau in einer Ebene lagen. Die Messingscheibe war durch ein Kugelgelenk mit einem Stiel verbunden; dieser wurde an einen verticalen Träger geschraubt, welcher in Führungen durch eine Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden konnte.

Um den Ring horizontal zu richten, wurde unter ihm eine ebene Spiegelglasplatte horizontal aufgestellt, und während das Kugelgelenk freigemacht war, der Ring in die Ebene der Glasplatte gesenkt, ähnlich wie ein Sphärometer justirt und in dieser Lage dann durch Anziehen der Schraube des Kugelgelenkes fixirt. War der Ring horizontal gestellt, so wurde das Gehänge so an die Spirale befestigt, dass der Ring über die Mitte der Schale zu stehen kam. Hierauf wurde er mit der in der Schale befindlichen Flüssigkeit in Berührung gebracht und durch die Mikrometerschraube allmählich gehoben. Die dabei stattfindende Lagänderung wurde an einer an dem Gehänge befindlichen Spitze durch ein vorgestelltes Mikroskop mit Ocularmikrometer verfolgt.

Beim Abheben des Ringes erhebt sich die Spitze und erreicht einen höchsten Punkt. Dieser Lage entspricht das Maximum des vom Ringe ausgeübten Zuges. Wenn man mit Erhebung des Ringes fortfuhr, so kehrte sich die Bewegung der Spitze wieder um und sie ging abwärts. Erst wenn man die Maximallage um beträchtliches überschritt oder Erschütterungen hinzukamen, riss die Schale vom Ringe ab. In allen Fällen aber blieb die Grösse des Maximums von störenden Nebeneinflüssen unberührt. War die Lage des Maximums ermittelt, so wurde die Schale vom Ringe abgetrennt und durch Entfernen von Gewichten die extreme Lage nahezu — bis auf 0,1 g — wieder hergestellt. Man bestimmte ferner, um wieviele Theilstriche des Ocularmikrometers die Spitze sich bei einer Mehrbelastung von 0,1 g verschob und konnte hieraus die hundertstel Gramm ermitteln. So blieb die Messung von allen etwaigen Veränderungen der Spirale unabhängig.

§ 4. Während man mit der beschriebenen Anordnung *P* leicht bis auf 0,01 g bestimmen konnte, führten die Versuche zur absoluten Messung von *h* zu keinem befriedigenden Ergebniss. Doch konnte in der folgenden Weise mit grosser Genauigkeit eine etwaige Veränderung von *h* beobachtet werden. In die Oeffnung der Messingscheibe, an welche der Ring befestigt war, konnte eine Mikrometerschraube eingeführt werden, deren Ende einen kleinen Silberstreifen trug. Auf beiden Seiten des Streifens waren Theilungen in 0,25 mm aufgetragen. Die Theilung und ihr Bild in der Flüssigkeit konnten bei ge-

eigneter Beleuchtung deutlich in einem Fernrohr beobachtet werden. Da die Mikrometerschraube eine Ganghöhe von 0,514 mm hatte und der Streifen auf beiden Seiten getheilt war, so konnte der unterste Theilstrich immer auf ca. 0,25 mm der Flüssigkeit genähert werden. Dadurch war es möglich starke Vergrösserungen — etwa 80fache — zu benutzen. Diese wurden erhalten, indem man durch ein Steinheil'sches Objectiv von 20 cm Brennweite, welches in ein langes Messingrohr eingesetzt war, ein reelles Bild entwarf und dieses mit einem schwach vergrössernden Mikroskop beobachtete. So konnte eine Aenderung von k um 0,004 mm noch gut beobachtet werden.

Randwinkel und Polarisation.

§ 5. Es wurde nun die Berührungsfläche des Ringes mit der Flüssigkeit galvanisch polarisirt, indem das eine Ende der Spirale und der Ring mit den Abzweigungen eines Widerstandskasten verbunden wurden, dessen Enden durch einen Accumulator eine Potentialdifferenz von 2 Volt erhielten. Da die Nickelschale, welche die Flüssigkeit enthielt, durch das Gehänge mit der Spirale leitend verbunden war, so konnte man beliebig von 0 bis zum Eintritt der sichtbaren Elektrolyse polarisiren, und weil die Oberfläche des Ringes klein war gegen die der Schale, so ist auch anzunehmen, dass der Hauptantheil der Polarisation an der gewünschten Berührungsstelle von Ring und Flüssigkeit sich befand.

Es wurden Ringe von Nickel, Blei und amalgamirtem Blei in verdünnter Schwefelsäure untersucht.

In keinem dieser Fälle aber war, wie immer Richtung und Stärke des polarisirenden Stromes gewählt werden mochte, ein Einfluss auf k oder P bemerkbar. Hieraus folgt, dass der Randwinkel mit der Polarisation *nicht* geändert wurde.

Da die Theorie eine Veränderung der Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche Metall|Elektrolyt mit der Polarisation verlangt, so ist das Ausbleiben wohl nur so erklärbar, dass die Capillarconstante der freien Oberfläche kleiner ist als die an der gemeinsamen Fläche und dass, obgleich eine Aenderung (Verkleinerung) der letzteren infolge von Polarisation eintritt, auch noch der verkleinerte Werth grösser bleibt als

die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Unter diesen Verhältnissen ist nämlich der Randwinkel beständig 0.

§ 6. Wie bemerkt, scheiterte die Bestimmung des Randwinkels an den experimentellen Schwierigkeiten, welche sich bei der Messung von k ergaben.

Dagegen kann die Oberflächenspannung in einfacher und von jeder Voraussetzung hinsichtlich des Randwinkels freien Weise bestimmt werden bei einem Ringe, dessen Querschnitt einen gegen alle sonst vorkommenden Dimensionen verschwindend kleinen Radius hat.

Ein solcher aber wird durch einen *scharfkantig* begrenzten dargestellt. Wählt man als Profil des Ringes ein Rechteck, dessen Breite $2b$ ist, so wird $\varrho=0$ und Gleichungen (I) (II') reduciren sich in leicht zu überschender Weise auf (indem noch das Glied bsk hinzutritt)

$$p = a \sin \vartheta + b s k$$

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{2a}{s}} \sqrt{1 - \cos \vartheta},$$

wo $p = P/2 U$, $\vartheta = 180 - (\omega + \gamma)$.

In der Lage wo p ein Maximum wird, kann offenbar \bar{z} mit k vertauscht werden (denn so lange $\bar{z} > k$ kann cet. par. p beständig wachsen), sodass

$$(IV) \quad p = a \sin \vartheta + b \sqrt{2 a s} \sqrt{1 - \cos \vartheta},$$

wozu noch die Bedingung des Maximums tritt:

$$(V) \quad \frac{dp}{d\vartheta} = 0.$$

Setzt man $\sqrt{1 - \cos \vartheta} = (1 - \frac{1}{2} \cos \vartheta)$, was wie die ziffernmässige Berechnung zeigt, in den untersuchten Fällen mit geringer Vernachlässigung gestattet ist, so gibt (IV) als Bedingung des Maximums:

$$\operatorname{tg} \vartheta = - \frac{a}{b}, \text{ wo } a = \sqrt{\frac{2a}{s}}.$$

Die Maximalspannung folgt hieraus:

$$\bar{p} = \frac{sa^2}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{b^2}{a^2}}} + b a s \left[1 + \frac{1}{2} \frac{b}{a} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{b^2}{a^2}}} \right]$$

und da b/a sehr klein gegen 1 ist, so kann man setzen:

$$\bar{p} = \frac{s\alpha^2}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{b^2}{a^2}\right) + b \alpha s \left[1 + \frac{1}{2} \frac{b}{a} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{b^2}{a^2}\right)\right]$$

$$\bar{p} = \alpha + b \sqrt{2\alpha s + \frac{1}{4} b^2 s}.$$

Diese Gleichung ist nach α aufzulösen. Es genügt aber vollständig α nach steigenden Potenzen von b zu entwickeln und die drei ersten Glieder beizubehalten. Man erhält so:

$$(VI) \quad \alpha = \bar{p} - b \sqrt{2\bar{p}s} + \frac{3b^2s}{4}.$$

Beispiele für die Ringmethode.

§ 7. Als Beispiele für diese Methode habe ich die Oberflächenspannung von Wasser und Glycerin bestimmt.

Der Ring war aus einem Nickelblech gefertigt, welches an einer Seite ziemlich dünn abgedreht wurde.

Messung mit dem Mikroskop ergab die mittlere Dicke $2b = 0,2275$ mm.

Der äussere Durchmesser des Ringes $2(R + b)$ wurde mit dem Kathetometer bestimmt, im Mittel zu 77,2250 also $2R = 76,9975$ mm.

Folgende Zahlen geben die Versuchsergebnisse:

Wasser: $P = 3,787, 3,779, 3,779, 3,779, 3,779$.

Mittel: **3,7806** g $s = 1.00$

$\alpha = 7,376$ [mg Gew. / mm].

Glycerin: $P = 3,448, 3,435, 3,448, 3,435, 3,4376$.

Mittel: **3,4407** g $s = 1,22$

$\alpha = 6,650$ [mg Gew. / mm].

II. Theil. Methode des Maximaldruckes in kleinen Tropfen und Blasen.

Bedingungen an einer scharfen Kante.

§ 8. Aus den im § 6 mitgetheilten Erfahrungen darf man folgern, dass der Randwinkel von Metallen gegen Electrolyte im allgemeinen 0 sein dürfte und man kann daher nicht von ihm auf die Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche schliessen. Da es mir nun um einen Vergleich zu thun war zwischen dieser Constante und der an derselben Fläche auftretenden Potentialdifferenz, sehr verdünnte Amalgame aber sich galvanisch¹⁾ wesentlich wie die gelösten Metalle verhalten,

1) Braun, Wied. Ann. 41. p. 449. 1890.

so habe ich an Stelle der festen Metalle deren Amalgame hinsichtlich ihres capillaren und galvanischen Verhaltens Electrolyten gegenüber untersucht.

Die dabei angewandte Methode beruht wesentlich auf derselben Grundlage, wie die vorher auseinandergesetzte.

Die Gleichungen (IV) und (V) sind vom Randwinkel frei und damit wird die Bestimmung der Oberflächenspannung von diesem unabhängig. Es ist aber zu bemerken, das diese Unabhängigkeit nur dadurch bewirkt wird, dass die capillare Oberfläche die Wand an einer *scharfen Kante* trifft, dadurch kann der in den Gleichungen (I) bis (III) auftretende Winkel γ alle beliebigen Werthe annehmen und weil ω nur in der Verbindung $(\omega + \gamma) = \vartheta$ eingeht, so wird dieser Winkel selbst eine unabhängige Veränderliche, welche durch eine Maximumsbedingung bestimmt werden kann. Damit die Unabhängigkeit *unbedingt* besteht, wäre es erforderlich eine „*allseitig*“ scharfe Kante zu haben, welche man definiren kann als eine Stelle, wo *ein* ebener Schnitt der Wand unendlich grosse Krümmung, diese Flächenelemente in allen möglichen Richtungen innerhalb eines Winkels von 180° hat. Für den praktischen Gebrauch genügt es aber natürlich, wenn die Kante so beschaffen ist, dass unter Erhaltung der Constanze des Randwinkels die Flüssigkeitsoberfläche alle jene Lagen annehmen kann, welche sie bis zur Erreichung des Maximums durchlaufen muss. Nun ist es schwierig eine *allseitig* scharfe Kante mit genügender Annäherung herzustellen, während eine, deren Flächenelemente blos einen Winkel von 90° durchlaufen, sehr leicht zu erhalten ist. Beim Gebrauch einer solchen Kante hat man dann aber die Lage derselben mit Rücksicht darauf anzuordnen, ob der Randwinkel spitz oder stumpf ist.

So ist z. B. der maximale Druck, welcher in dem mit Quecksilber gefüllten, scharf abgesprengten Capillarrohr ausgeübt werden kann, bei der in Fig. 3a dargestellten Anordnung vom Randwinkel Glas | Quecksilber unabhängig.

Taucht dagegen dasselbe Rohr (Fig. 3b) in eine grosse Quecksilbermenge, so ist der Druck, der jetzt in dem Rohre ausgeübt werden kann, vom Randwinkel abhängig. *Unabhängig* vom Randwinkel wäre die letzte Anordnung bei Anwendung einer *allseitig* scharfen Kante, wie sie etwa Fig. 3c darstellt.

Bei einer Flüssigkeit, welche mit Glas einen spitzen Randwinkel bildet, wäre dagegen die Anordnung b von diesem unabhängig.

§ 9. Ehe ich dazu übergehe den Maximaldruck zu berechnen, soll die mathematische Aufgabe um deren Lösung es sich hierbei handelt allgemein formulirt werden.

Es sei eine Differentialgleichung erster Ordnung gegeben:

$$(1) \quad f(x y y' p) = 0,$$

wo p einen constanten Coefficienten bedeutet. Das Integral sei

$$(2) \quad F(x y p c) = 0.$$

Zur Bestimmung der willkürlichen Constanten c muss noch eine Bedingung gegeben sein. Gewöhnlich die, dass die Curve durch einen gegebenen Punkt $x_1 y_1$ gehen soll, welche man schreiben kann

$$(3) \quad F(x_1 y_1 p c) = 0.$$

Hat nun p einen vorgegebenen Werth, so ist durch (3) c bestimmt. Allgemein aber kann p auch als ein veränderlicher Parameter gedacht werden, dann erscheint durch (3) p als Function von c .

Führt man nun die Bedingung ein: c so zu bestimmen, dass p ein Maximum wird, so hat man (3) unter Rücksicht auf diese Abhängigkeit zu differenziren, $d p / d c = 0$ zu setzen, und aus der so entstandenen und der Gleichung (3) c zu eliminiren. Dies gibt

$$(4) \quad \frac{\partial F}{\partial p} \frac{dp}{dc} + \frac{\partial F}{\partial c} = 0 \text{ und wegen } \frac{dp}{dc} = 0.$$

Das verlangte Eliminationsresultat:

$$Disc. F(x_1 y_1 p c) = 0$$

würde den maximalen Werth von p ergeben.

Genau dasselbe Resultat würde man erhalten, wenn man die *singuläre Lösung* der Differentialgleichung (1) suchen und in diese die Coordinaten des gegebenen Punktes einsetzen würde.

Man sieht, dass ganz allgemein der singulären Lösung die verlangte Maximaleigenschaft zukommt.

Geometrisch bedeutet das: Gegeben ist ein Punkt in der Ebene, durch welchen eine Curve des durch die Differentialgleichung dargestellten Systems, dem auch die Enveloppe zuzuzählen ist, hindurchgehen soll. Es ist die Constante der Integralgleichung so zu bestimmen, dass der Parameter ein Maximum wird. Die Lösung ist: die Constante muss so bestimmt werden, dass die *Enveloppe* durch den gegebenen Punkt geht. Dieses Ergebniss gewinnt physikalisches Interesse, wenn man bedenkt, dass in vielen Fällen die singuläre Lösung ohne Integration hergestellt werden kann.

Die gezogenen Schlüsse lassen sich unschwer für eine Gleichung zweiter Ordnung, wie eine solche für den Meridianschnitt der capillaren Rotationsfläche besteht erweitern. Doch gewährt dies hier keinen Vortheil, weil gerade diese Gleichung keine singuläre Lösung hat und $Disc_e F = 0$ den Ort der Knotenpunkte darstellt.

Das gesuchte Integral wird hier durch ein partikuläres Integral angegeben, welches nunmehr für den durch die Fig. 4 veranschaulichten Fall gesucht werden soll.

Berechnung des Maximaldruckes.

§ 10. Ein sehr weites Glasrohr und eine Capillare sind zu einem U-Rohr verbunden, welches mit Quecksilber gefüllt wird. In dem weiten Schenkel soll die Capillardepression verschwindend klein sein. Die Capillare sei scharf abgesprengt, habe kreisförmigen Querschnitt und soll wie die Fig. 4 zeigt von einer weiteren Röhre umgeben sein, in welcher sich eine Flüssigkeit befindet. Die Capillare wird vertical gestellt, ihr scharfkantiges Ende eben und senkrecht zur Rohraxe. Die capillare Fläche werde bezogen auf ein Axensystem, dessen Y in die Röhrenaxe, dessen X senkrecht darauf durch die Oeffnung der Capillare geht. Bezeichnen:

- xy die Coordinaten der capillaren Rotationsfläche;
- $\rho \rho'$ deren Krümmungsradien;
- h die Entfernung der Oeffnung vom Spiegel des Hg;
- h' die Entfernung der Oeffnung vom Spiegel der Flüssigkeit;
- s das specifische Gewicht des Quecksilbers;
- s' das specifische Gewicht der Flüssigkeit;

β die Capillarconstante an der gemeinsamen Fläche Quecksilber | Flüssigkeit;

P der Druck über der weiten Quecksilberfläche;

Q der Druck über der Flüssigkeit;

so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$Q + h' s' - y s' + \beta \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'} \right) + y s + h s = P. \quad (3)$$

Setzt man

$$p = P - Q - (h s + h' s')$$

$$\sigma = s - s',$$

so wird

$$(1) \quad p = \sigma y + \beta \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho'} \right). \quad (4)$$

Es ist nun das Maximum von $P - Q$ oder was dasselbe ist, von p zu bestimmen. Durch die Substitution

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \vartheta$$

geht (1) bekanntlich über in

$$(2) \quad p = \sigma y + \frac{\beta}{x} \frac{d}{dx} (x \sin \vartheta),$$

p ist nach dieser Gleichung zusammengesetzt aus dem hydrostatischen Druck σy und dem capillaren, welcher durch das zweite Glied angegeben wird. In allen im Folgenden beobachteten Flächen ist das erste Glied sehr klein gegen das zweite. Es wird daher nur ein kleiner Fehler begangen werden, wenn man in dem ersten Gliede y ersetzt durch die Ordinate einer Kugel, welche die Röhrenwand an derselben Stelle und unter demselben Winkel trifft, wie die capillare Fläche.

Sei η die Ordinate des Mittelpunktes dieser Kugel, r deren Radius, so wird im ersten Gliede von (2) gesetzt:

$$y = \eta \pm \sqrt{r^2 - x^2},$$

wo das obere Zeichen für Punkte oberhalb, das untere Zeichen für Punkte unterhalb des Kugelmittelpunktes gilt.

Dies in (2) eingesetzt und integriert gibt:

$$p \frac{x^2}{2} = \sigma \left[\frac{\eta x^2}{2} \mp \frac{(r^2 - x^2)^{3/2}}{3} \right] + \beta x \sin \vartheta + \text{Const.} \quad (5)$$

für $x = 0$ wird

$$\text{Const.} = \frac{\sigma r^3}{3}.$$

Ist a der Radius der Capillare, so ist

$$(3) \quad \eta = \frac{a}{\operatorname{tg} \vartheta_1} \quad \text{und} \quad r = \frac{a}{\sin \vartheta_1},$$

wo ϑ_1 der Werth von ϑ für $x = a$, $y = 0$.

Für $x = a$ erhält man hieraus nach einigen Umformungen

$$(4) \quad p = \frac{2\beta}{a} \sin \vartheta_1 + \frac{\sigma a}{3 \sin \vartheta_1} \left(\cos \vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos \vartheta_1} \right).$$

Soll nun p ein Maximum werden, so muss

$$\frac{dp}{d\vartheta_1} = 0$$

werden, welches zur Bedingung führt:

$$(5) \quad 0 = \frac{2\beta}{a} \cos \vartheta_1 - \frac{\sigma a}{3(1 - \cos \vartheta_1)^2}.$$

Bezeichnet \bar{p} den Maximalwerth von p , so erhält man durch Elimination von β aus (4) und (5)

$$\bar{p} = \frac{\sigma a \sin \vartheta_1}{3 \cos \vartheta_1 (1 - \cos \vartheta_1)^2} + \frac{\sigma a}{3 \sin \vartheta_1} \left(\cos \vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos \vartheta_1} \right).$$

Da nun r jedenfalls nicht sehr von a verschieden ist, so kann nach (3) auch ϑ_1 nicht viel von 90° abweichen.

Setzt man $\vartheta_1 = 90 - \varepsilon$, so zeigt die ziffernmässige Rechnung, dass es völlig ausreicht, blos die erste Potenz von ε beizubehalten. Man erhält so aus der letzten Gleichung:

$$(6) \quad \varepsilon = \frac{\sigma a}{3\bar{p} - 2\sigma a}$$

und aus (4)

$$p = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3} (2 + 3\varepsilon).$$

Substituirt man hier ε aus (6), so wird

$$\bar{p} = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3} \left[2 + \frac{\sigma a}{\bar{p} - \frac{2}{3}\sigma a} \right].$$

wofür man ohne weiteres setzen kann:

$$\bar{p} = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3} \left[2 + \frac{\sigma a}{\bar{p}} \right].$$

Setzt man endlich zur Abkürzung $\sigma a / \bar{p} = m$ so erhält man

$$(7) \quad \beta = \frac{a\bar{p}}{2} \left[1 - \frac{2m}{3} - \frac{m^2}{3} \right].$$

Diese Gleichung gestattet β zu berechnen, wenn das Maximum p bez. $P - Q$ beobachtet wird.

Experimentelles.

§ 11. Bei Ausführung dieser Methode war es wünschenswerth, die Anordnung so zu treffen, dass der hydrostatische Druck möglichst klein und immer bequem wieder auf denselben Werth zu bringen war. Ersteres um genauere Bestimmungen des specifischen Gewichts, letzteres um bei Wiederholung der Versuche neue Niveaumessungen zu ersparen.

Der in Fig. 5 gezeichnete Apparat genügt diesen Anforderungen.

Die Capillare wird mittels eines Korkes in das untere Ende einer weiten Glasröhre eingepasst. Am oberen Ende trägt letztere einen Schlauchansatz und einen Hals, durch welchen ein in Glasrührchen eingeschmolzener Platindraht isolirt bis an den Boden der weiten Röhre geführt werden kann. Seitlich ist ein mit Hahn versehenes Rohr angesetzt. Der Apparat wurde in eine weite Schale getaucht und in diese soviel Quecksilber gefüllt, dass das seitliche Rohr unter den Spiegel desselben zu liegen kam, dann so an einem Stativ befestigt, dass das obere ganz eben abgesprengte Ende der Capillare horizontal war. Ein Schlauch verband die weiten Glasröhren einerseits mit einem Aspirator, andererseits mit einem U-Rohr, welches mit Wasser gefüllt als Manometer diente. Sollte nun die Oberflächenspannung ermittelt werden, so wurde der Hahn geschlossen, durch den Aspirator der Raum über der Capillare langsam evakuirt und die im Manometer ersichtliche Druckänderung mit einem Kathetometer verfolgt. Die Druckdifferenz $P - Q$ wird dann durch die Höhendifferenz im Manometer gemessen. Wenn durch Austropfen von Quecksilber aus der Capillare das äussere Niveau geändert wurde, so konnte durch Oeffnen des Hahnes der Anfangszustand leicht wieder hergestellt und der Versuch wiederholt werden. Sollte die Capillarconstante gegen eine Flüssigkeit untersucht werden, so brauchte diese blos in das Glasrohr eingefüllt zu werden. Um den Einfluss der Polari-sation auf die Capillarconstante zu beobachten, wurde das Quecksilber in der weiten Schale und durch den in die Glasröhre führenden Platindraht auch das innerhalb befindliche Quecksilber mit den Abzweigungen eines Accumulators verbunden. Schliesslich konnte natürlich auch der Temperatur-

coefficient bestimmt werden, indem man die Schale auf ein Wasserbad setzte.

Der Apparat hatte blos den Uebelstand, dass zur Füllung der Schale viel Quecksilber erforderlich war. Zur Untersuchung von Amalgamen, von welchen nur geringere Mengen zur Verfügung waren, habe ich dem Apparate eine etwas veränderte weit bequemere Form gegeben, leider erst, als schon eine Anzahl Bestimmungen mit der ersten gemacht waren. Sie ist in Fig. 6 abgebildet und wohl aus dieser unmittelbar verständlich. Zur Füllung brauchte dieser Apparat blos 30 bis 40 cm³, wobei das weite Gefäss einen grössten Durchmesser von 6 cm hatte.

Mit der erst beschriebenen Einrichtung habe ich nun die Oberflächenspannung des Quecksilbers bestimmt. Daselbe wurde nach Quincke's Vorschrift ziemlich sorgfältig gereinigt, indess nicht soweit, dass Wasser sich darauf ausgebreitet hätte.

Folgende Zahlen geben das Versuchsergebniss bei 20,5° C.

$$H = 224,75, 224,40, 224,80 \text{ Mittel: } 224,65$$

$$h = 2,30$$

$$S = 0,9980 \quad \alpha = 45,89 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$$

$$s = 13,5449$$

$$a = 0,4867$$

H bedeutet hier und im Folgenden die Höhe der Wassersäule im Manometer, S das specifische Gewicht des Wassers.

§ 12. Ferner versuchte ich diese Constante unter Anwendung einer *allseitig* scharfen Kante zu bestimmen. Diese wird mit einiger Annäherung erhalten, wenn man ein schwer schmelzbares Glasrörchen zu einer möglichst dünnwandigen Spitze auszieht, scharf absprengt und die zwei entstehenden Ränder durch vorsichtiges Anwärmen in einen zusammenfliessen lässt. Mikroskopische Messung ergab bei der ausgewählten Spitze die Dicke des so entstehenden Ringes ziemlich gleichmässig zu 0,16 mm. Ebenso wurde durch ein Eisenrörchen, dessen Rand möglichst scharf zugeschliffen wurde, eine *allseitig* scharfe Kante realisiert. Mit diesen Röhren wurde die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt.

Durch die Platte S (Fig. 7) geht eine Mikrometerschraube, welche mit der Trommel T versehen ist. Die Trommel ist in

100 Theile getheilt, die man an dem von S aufwärts führenden Zeiger Z ablesen kann. Am unteren Ende trägt die Schraube die Fassung F mit dem kleinen Seitenrohr R . In die Fassung werden die Röhren eingekittet. Die Vorrichtung wurde an einem Stativ so befestigt, dass das Rohr vertical stand. Sodann wurde in ein darunter gestelltes Glasgefäß langsam soviel Quecksilber aus einem Trichter nachfliessen gelassen, bis das Bild des Röhrenrandes mit diesem eben zur Deckung kam. Mittels der Schraube konnte man dann das Röhrenende um eine an der Trommel abzulesende Strecke unter den Spiegel des Quecksilbers versenken.

Die Ganghöhe der Schraube war 0,514 mm, ein Trommelleit = 0,00514. Das Rohr R war in Verbindung mit dem als Manometer dienenden U-Rohr und einem Gasometer, aus dem man durch einen gut regulirbaren Hahn die comprimirte Luft ganz allmählig in die Röhre eintreten lassen und so dort den Druck stetig bis zum Maximum steigern konnte.

Die Spitze muss dabei ziemlich tief unter den Spiegel des Quecksilbers tauchen, da sonst der maximale Druck nie erreicht wird. Vermuthlich haftet eine Luftschicht an der äusseren Wand und gestattet der Luft aus dem Inneren zu entweichen. Wenn aber das Rohr tief genug versenkt ist, wird diese Schicht vom Quecksilber durchschnitten und man erhält ganz constante, übereinstimmende Zahlen.

Dagegen gelingt es nicht die Capillarconstante des Quecksilbers gegen andere Flüssigkeiten auf diese Weise zu bestimmen. Wenn das Rohr einmal feucht geworden ist, fliessst die Flüssigkeit schon bei geringem Ueberdruck aus, weil eben die an der Aussenwand haftende Schicht vom Quecksilber nicht verdrängt wird.

Die Versuche ergaben:

Für das Glasrohr $H = 204,60$

bei 22° C. $S = 0,997828$
 $h = 8,2240$ $\alpha = 46,54 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$
 $s = 13,5412$
 $a = 1,14$

Für das Eisenrohr $H = 205,00$

bei 20° C. $S = 0,99826$ $\alpha = 46,65 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$
 $h = 8,2240$

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werthe gut überein, selbst die kleine Abweichung der beiden letzten vom ersten entspricht dem Umstände, dass die gebrauchten Röhren nicht ganz streng allseitig scharfe Kanten haben, wie es die Rechnung voraussetzt.

Auch mit den Werthen, welche Hr. Magie¹⁾ nach einer von v. Helmholtz angegebenen Methode gefunden hat, stehen sie in guter Uebereinstimmung. Hr. Magie gibt für α die Werthe: 46,77 und 45,03.

§ 13. Die erste Bestimmung (§ 11) habe ich dann bei 85° C, wiederholt, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

$$H = 211,15$$

$$S = 0,998$$

$$h = 1,90$$

$$s = 13,3883$$

$$\alpha_{85} = 44,15 \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$$

Hieraus ergibt sich der Temperaturcoefficient $\varepsilon = 0,00059$. Beim Abkühlen zeigt das Quecksilber wieder seine anfängliche Oberflächenspannung, jedoch erst dann, als es ganz trocken und durch zwischengeschaltete Trockenröhren vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt war. Bei den ersten Versuchen, wo diese Vorsicht noch nicht gebraucht wurde, ergab sich eine Zunahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur, aber nach dem Abkühlen zeigte sich ein grösserer Werth als vorher. Die Beobachtung einer Zunahme der Oberflächenspannung mit der Temperatur wurde früher auch von Frankenheim gemacht, nach Obigen ist dies aber wohl einer Veränderung durch Feuchtigkeit zuzuschreiben.

§ 14. Um die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der Capillarconstanten an der gemeinsamen Oberfläche zweier Flüssigkeiten zu erproben, habe ich die Constante des Quecksilbers gegen einige Flüssigkeiten untersucht. Die Versuche sind in der im § 11 angegebenen Weise ausgeführt worden, die gefundenen Zahlen in der folgenden Tabelle enthalten.

Bei allen diesen Versuchen wurden immer dieselbe Capillare benutzt, deren Radius $a = 0,4867$ mm.

1) Magie, Wied. Ann. 25. p. 421. 1885.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLVII.

	H	S	h	h'	s	s'	$\beta \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$
Quecksilber-Benzol bei 20° C.	169,70	0,99859	0,90	11,40	13,5461	0,88	34,83
Quecksilber-Benzol bei 72° C.	141,05	0,99859	0,70	12,40	13,420	0,82	28,45
Quecksilber-Amylalk. bei 25° C.	147,95	0,997120	1,90	10,50	13,5339	0,80	26,67

NB. Bei höherer Temperatur trübe sich der Amylalkohol, ich theile daher die gefundenen Zahlen nicht mit.

Die Capillarconstante des *Quecksilbers gegen 5 Proc. Schwefelsäure* wurde bei verschiedenen Stufen der Polarisation beobachtet. Die Quecksilberkuppe wurde nur kathodisch polarisiert. Die Potentialdifferenz (in Volt) des polarisirenden Stromes ist mit *V* bezeichnet.

	V	H	S	h	h'	s	s'	$\beta \left[\frac{\text{mg Gew.}}{\text{mm}} \right]$
Versuch I bei 21° C.	0	174,10	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	32,57
	0,2	192,55	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	37,28
	0,4	204,35	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	39,92
	0,8	216,90	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	43,108
Versuch II bei 20,75° C.	1,0	214,80	0,98047	1,30	17,60	13,5437	1,03	42,51
	0	169,95	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	32,41
	0,8	211,45	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	42,49
Versuch III bei 75° C.	0,9	212,70	0,99815	19,50	19,50	13,5449	1,03	42,89
	0	163,65	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	31,63
	0,8	204,40	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,44
	0,9	206,40	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,92
	1,0	204,65	0,99815	0,55	20,75	13,4125	1,004	41,51

Das Maximum ist hiernach übereinstimmend mit den Versuchen anderer Beobachter bei etwa 0,9 Volt gelegen.

Auffallend scheint es mir, dass ein Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätsconstante fast gar nicht zu bemerken ist.

III. Theil. Beziehungen der Capillaritätsconstante zu anderen Grössen.

§ 15. Theoretische Ueberlegungen haben mich zu dem Schlusse geführt, dass zwischen der Capillaritätsconstante an der gemeinsamen Fläche zweier Flüssigkeiten und der an dieser Fläche auftretenden Potentialdifferenz eine Beziehung bestehen sollte.

Aus diesem Grunde habe ich die Capillarconstanten der Amalgame einiger Metalle gegen die Lösungen ihrer Sulfate untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>h</i>	<i>s</i> ¹⁾	<i>s'</i>	<i>h'</i>	β [mg Gew. mm]
Quecksilber Quecksilber- sulfat	150,60	0,9980	0,50	13,54	1,00	2,60	33,35
Kupferamalgam Kupfer- sulfat	165,35	0,9980	0,15	13,54	1,20	3,25	38,12
Zinkamalgam Zinksulfat	178,80	0,9980	-0,25	13,54	1,07	4,80	42,15

Die erwartete Beziehung fand zwar durch diese Zahlen keine quantitative Bestätigung, doch zeigt sich eine qualitative Uebereinstimmung, indem der Unterschied zweier Capillarconstanten gleichzeitig zunimmt mit der electromotorischen Kraft der aus den Amalgame gebildeten constanten Ketten

§ 16. Wie im § 8 dargelegt wurde, ist die im § 12 beschriebene Anordnung auch mit einer einfach scharfen Kante anwendbar, wenn die Flüssigkeit mit dem Rohr einen spitzen Randwinkel bildet. Diese Einrichtung ist am leichtesten herzustellen, und da sie auf die weitaus zahlreichsten Fälle anwendbar ist, so habe ich an einigen Beispielen ihre Verwendbarkeit geprüft.

Es genügt ein an dem einen Ende eben, mit scharfen innerem Rande abgesprengtes Capillarröhrchen in die Fassung *F* (Fig. 7) einzukitten und im übrigen, wie oben angegeben, zu verfahren. Ein tieferes Eintauchen ist hier natürlich unnöthig, da die Flüssigkeit ohnehin in der Capillare aufsteigt. Die Formel (7) behält auch in diesem Falle ihre Geltung, nur ist $p = Q - P - h s$.

$Q - P$ wird wieder durch die Höhendifferenz *H* im Manometer gemessen. Man hat wie oben zur Berechnung der Oberflächenspannung

$$\alpha = \frac{ap}{2} \left[1 - \frac{2m}{3} - \frac{m^2}{3} \right]$$

und wird wohl in den meisten Fällen, welche hier zur Untersuchung kommen können, wegen des geringen specifischen

1) Die specifischen Gewichte der Amalgame wurden dem des Quecksilbers gleichgesetzt, was bei dem kleinen Werthe von *h* zulässig ist.

Gewichtes das letzte Glied vernachlässigen dürfen, insbesondere wenn recht enge Röhren angewendet werden, wodurch auch die Genauigkeit der Beobachtung grösser wird.

Die Tabelle gibt die gefundenen Zahlen. ϵ bezeichnet den Temperaturcoefficienten.

Der Radius der Capillare war bei diesen Versuchen $a = 0,530$.

		H	S	h	s	α [mg Gew. mm]	ϵ
Wasser	I. 19° C.	32,10	0,99846	2,86	0,99846	7,64	
"	II. 20° "	38,78	0,998259	9,65	0,998259	7,63	0,0021
"	III. 70° "	85,54	0,998259	9,65	0,97794	6,83	
Amylalkohol	21° "	10,90	0,998047	1,542	0,810	2,38	
"	75° "	9,05	0,998047	1,542	0,770	2,00	0,0029
Benzol	22,5° "	13,00	0,9980715	1,542	0,880	2,995	
"	72,5° "	10,65	0,9980715	1,542	0,880	2,408	0,0039

§ 17. Was die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur betrifft, so haben wohl die diesbezüglichen Untersuchungen zumeist dahin geführt, die Oberflächenspannung als lineare Function der Temperatur darzustellen. Die mechanische Wärmetheorie gestattet nun zu beurtheilen, inwiefern eine solche Annahme begründet sei.

Setzt man in bekannter Weise¹⁾:

$$dQ = c d\vartheta + b dO$$

$$dA = -\alpha dO,$$

wo dQ und dA das Element der Wärme und der Arbeit, ϑ die absolute Temperatur, O die Oberfläche, α die Capillar-constante und c die Wärmecapacität (bei constanter Oberfläche) der Flüssigkeit bedeuten, so erhält man:

$$\frac{\partial c}{\partial O} = -\vartheta \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \vartheta^2}.$$

Wenn nun die Wärmecapacität der Flüssigkeit von der Grösse der Oberfläche unabhängig ist, so folgt hieraus:

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \vartheta^2} = 0,$$

also α lineare Function von ϑ .

1) Stefan, Wied. Ann. 38. p. 427. 1889.

Allein es ist nicht überflüssig zu bemerken, dass die meisten Untersuchungen sich auf ein verhältnissmässig enges Temperaturintervall beziehen. Würde innerhalb weiterer Grenzen ein Abweichen von der Linearität mit Sicherheit nachzuweisen sein, so würde das zu dem Schlusse nöthigen, dass der Oberfläche einer Flüssigkeit eine andere specifische Wärme zukommt, als dem Inneren, und die Wärmecapacität einer Flüssigkeit müsste die Form erhalten:

$$sm + \sigma O,$$

wo s die specifische Wärme der Masseneinheit, σ aber eine „Flächencapacität“ darstellt. Wenn man bedenkt, dass die Capillarerscheinungen überhaupt zur Annahme einer vom Inneren verschiedenen Oberflächenschicht führen, so kann diese Folgerung nicht überraschen.

§ 18. Aus dem Ausdrucke, welchen Laplace für die Oberflächenspannung entwickelt hat, ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Temperaturcoefficienten und dem kubischen Ausdehnungcoefficienten einer Flüssigkeit.

Es ist:

$$\alpha = 2\pi k^2 \int_0^a r f(r) dr,$$

wo k die Dichte der Flüssigkeit bedeutete, a eine endliche Grösse.

Differentirt man diesen Ausdruck nach ϑ , so wird:

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = 2\pi \left[2k \frac{dk}{d\vartheta} \int_0^a r f(r) dr + k^2 \int_0^a \frac{dr}{d\vartheta} \{f(r) + rf'(r)\} dr + k^2 af(a) \frac{da}{d\vartheta} \right].$$

Für $dr/d\vartheta$ kann man setzen νr , wo ν der „lineare Ausdehnungcoefficient“ der Flüssigkeit ist, so dass $\nu = \gamma/3$, wenn γ den kubischen Ausdehnungcoefficienten bezeichnet. Man erhält dann:

$$\frac{d\alpha}{d\vartheta} = 2\pi \left[-5k^2 \nu \int_0^a r f(r) dr + k^2 \nu \int_0^a r^2 f'(r) dr + k^2 af(a) \frac{da}{d\vartheta} \right].$$

Das letzte Integral, partiell ausgeführt, gibt:

$$\left[r^2 f(r) - 2 \int r f(r) dr \right]_0^a.$$

Da nun für $r = 0$ $f(r)$ *endlich*, für den endlichen Werth $r = a$ aber 0 wird, so erhält man:

$$\frac{1}{2\pi} \frac{d\alpha}{d\vartheta} = - 7 k^2 \nu \int_0^a r f(r) dr,$$

oder:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\vartheta} = - 7 \nu.$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\vartheta}$$

ist aber der Temperaturcoefficient ϵ der Oberflächenspannung, also wird

$$\epsilon = - \frac{7}{3} \gamma,$$

d. h. der Temperaturcoefficient der Oberflächenspannung ist 2,33 mal so gross als der Ausdehnungcoefficient einer Flüssigkeit.

Um diese Relation eingehend zu prüfen, wäre eine grössere Anzahl verlässlicher Bestimmungen der Temperaturcoefficienten erforderlich.

Die älteren Angaben über diese Grösse sind aber meist nach Methoden ermittelt, welche willkürliche Annahmen über den Randwinkel enthalten. Davon frei sind die Werthe, welche Hr. Timberg¹⁾ nach der Blasenmethode bestimmt hat. Auch aus den Beobachtungen, welche Hr. Jäger²⁾ gemacht hat, lassen sich diese Coefficienten ermitteln, doch bedürfen die Zahlen des Hrn. Jäger einer Correctur, weil seine Annahme, dass die von ihm mit β bezeichnete Grösse eine Constante sei, keineswegs zutrifft. Es ergibt sich dies aus den hier abgeleiteten Formeln als auch aus den Angaben des Hrn. Jäger selbst. Aus seinen und den Beobachtungen Brunner's für Aether und Wasser von 20° C. berechnet nämlich Hr. Jäger $\beta = 0,1882$. Legt man aber der Berechnung andere Paare von Beobachtungen zu Grunde, so erhält man für β ganz andere Werthe. Zwar hat eine Aenderung in β keinen grossen Einfluss auf die Grösse von α , aber die Temperaturcoefficienten können dadurch schon erheblich verändert werden. Ich habe daher die Beobachtungen des Hrn. Jäger mit Hülfe der Formel (7) neu berechnet.

1) Timberg, Wied. Ann. 30. p. 545. 1887.

2) Jäger, Wien. Ber. 100. Abth. Ia.

In der folgenden Tabelle sind unter ϵ die Temperaturcoefficienten eingetragen, und zwar sind die von Timberg nach der Blasenmethode bestimmten mit T , die aus den Jäger'schen Beobachtungen berechneten mit J bezeichnet; die übrigen sind den hier angegebenen Beobachtungen, die Ausdehnungcoefficienten den Tafeln von Landolt und Bornstein (Berlin 1883) entnommen.

	γ	ϵ	$\frac{\epsilon}{\gamma}$
Methylalkohol . . .	0,00143317	0,0086 <i>J</i>	2,5
Athylalkohol . . .	123717	36 <i>T</i>	2,9
" . . .	—	35 <i>J</i>	2,8
Amylalkohol . . .	108893	29	2,7
Aether	214967	59 <i>T</i>	2,8
"	—	53 <i>J</i>	2,5
Aceton	172459	47 <i>J</i>	2,7
Chloroform	139929	44 <i>J</i>	3,1
Schwefelkohlenstoff	146809	40 <i>J</i>	2,8
Benzol	138466	43 <i>T</i>	3,2
"	—	39	2,8
Quecksilber	018077	059	3,3

Die Uebereinstimmung ist gewiss eine sehr mangelhafte, doch scheint mir das immerhin nahe Zusammentreffen des Quotienten ϵ/γ mit dem theoretischen Werthe für so verschiedenartige Flüssigkeiten dahin zu deuten, dass die aufgestellte Relation wohl die erste Annäherung einer thatsächlich bestehenden Beziehung sei. Ob durch Vergleich der wahren statt der mittleren Coefficienten (wie es die Rechnung verlangen würde) eine bessere Uebereinstimmung zu erzielen ist, oder ob der Unterschied zwischen dem Ausdehnungcoefficienten der Oberflächenschicht, welcher eigentlich in die Rechnung eingeht, und der Grösse, welche man experimentell als Ausdehnungcoefficienten bestimmt, die Abweichungen veranlasst, soll hier unerörtert bleiben.

An dieser Stelle sage ich Hrn. Prof. Braun meinen besten Dank für die vielseitige Anregung, welche ich von ihm erhalten habe, und die Freundlichkeit, mit welcher er mich in jeder Hinsicht gefördert hat.

Tübingen, Physik. Institut, Juli 1892.

IV. Zur Chemie des Accumulators; von Mathias Cantor.

Im 38. Bande von W. A. p. 341 hatte Hr. Streintz verschiedene Erscheinungen im Accumulator durch die Annahme erklärt, dass das Pb Wasserstoff occludirt. Er hatte diese Annahme auf die Thatsache gestützt, dass electrolytisch reducirtes Pb in Berührung mit verdünnter H_2SO_4 Wasserstoff entwickelt. Hr. Streintz war hierbei zu dem Schlusse gekommen, dass das Pb das 57fache seines Volumens Wasserstoff occludirt.

Dagegen hatte ich¹⁾, zu zeigen versucht, dass das Pb im Accumulator keinen H occludirt und dass die von Hrn. Streintz beobachtete H-Entwickelung herrührt von der chemischen Action:



Dieser Nachweis wird von den Hrn. Neumann und Streintz²⁾ angezweifelt. Es wird zwar zugegeben, dass das von mir angewandte Verfahren zu brauchbaren Resultaten hätte führen müssen, doch soll ich bei der Anwendung „einige“ Fehler begangen haben. Statt solcher aber werden nur zwei Bedenken geltend gemacht, deren Bedeutungslosigkeit sofort einzusehen ist:

1. Dadurch, dass ich den Zellinhalt in eine Pipette saugte wäre die Bleikathode in Berührung mit Luft gekommen und der occludirte H verbrannt.

Durch das Aufsaugen ist aber die Kathode *natürlich nicht* mit Luft, sondern mit der über ihr befindlichen H-Atmosphäre in Berührung gekommen, welche durch die stundenlange Elektrolyse von Sauerstoff befreit war.

2. Meinen die Hrn. Neumann und Streintz, dass der Pb-Schwamm nur schwer von der aufgesaugten H_2SO_4 zu befreien ist. Nun habe ich aber gar nicht behauptet, dass das

1) Cantor, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien 99. II. 1890.

2) Neumann u. Streintz, Wied. Ann. 46. p. 431. 1892.

Auswaschen des Bleischwammes leicht und nur wenig Waschwasser nöthig sei, wohl aber durch meinen Controlversuch bewiesen, dass es mit jener Genaugigkeit, welche eine quantitative Analyse überhaupt zulässt, geleistet werden kann. Dass es Sorgfalt und Geduld erfordert, habe ich überflüssig gehalten zu erwähnen.

Die Hrn. Neumann und Streintz finden nun nach ihrer ersten Methode „nur eine minimale“, nach ihrer zweiten Methode aber eine H-Aufnahme, welche $0,11 - 0,15$ des Pb-Volumens beträgt. Zwischen diesen Angaben und der meinen, dass *keine* Aufnahme stattfindet, wird man wohl kaum einen wesentlichen Unterschied finden und schwerlich geneigt sein, der angeblichen H-Oclusion irgend welche Bedeutung für die Chemie des Accumulators — und auf die kam es wesentlich an — zuzuschreiben.

Tübingen, Physik. Institut, Juli 1892.

V. Ueber das Entladungspotentialgefälle; von O. Lehmann.

(Hierzu Taf. VI Fig. 8—14.)

Die genaue Messung des Entladungspotentialgefälles stösst bekanntlich auf grosse Schwierigkeiten. Um deren Ursachen kennen zu lernen, habe ich verschiedene Versuche, besonders bei verdünnten Gasen, ausgeführt, welche in Ergänzung früherer Mittheilungen¹⁾ über diesen Gegenstand nachfolgend kurz beschrieben werden sollen.

A. Elektrodenlose Röhren in variablem elektrischem Feld.²⁾

Durch die Wand des Zimmers ist gut isolirt von dem nicht abgeleiteten Conduktor einer Influenzmaschine aus einer

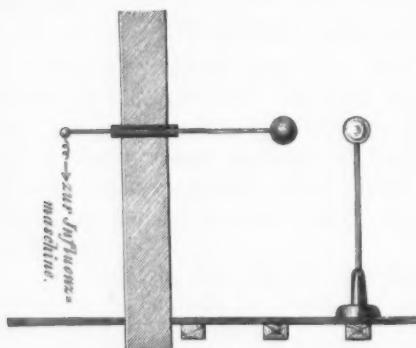


Fig. 1.

dünne Leitung zu einem ringsum freien kugelförmigen Conduktor geführt, in dessen Nähe, gleichfalls gut isolirt, eine evakuerte Glaskugel oder Röhre aufgestellt ist. Der Conduktor erzeugt rings um sich ein elektrisches Feld von einfacher Beschaffenheit, sodass es leicht

ist das Gefälle des Potentials im Innern der Glaskugel zu berechnen. Man sollte meinen, dass sich so durch successive Steigerung der Spannung sehr bequem ermitteln liesse, bei welchem Potentialgefälle in der Glaskugel Entladung eintritt. Thatsächlich stösst man aber auf eine Reihe von Schwierigkeiten.

1) Zusammengestellt in: O. Lehmann, Molecularphysik, Leipzig, W. Engelmann. 2. p. 220 u. ff., 476 u. ff. 1889.

2) O. Lehmann, Wied. Annalen. 22. p. 333 und 341, 1884 und l. e. p. 231.

a) Die Schirmwirkung der Glashülle.

Benutzt man eine Vacuumröhre ohne weitere Vorbereitung und bringt die dem Conduktor abgewandte Seite mit einem Elektroskop in Verbindung, so zeigt dieses bei stetig zunehmender Spannung auf dem Conduktor stetig wachsende Ausschläge und zwar grössere als bei Abwesenheit des Rohres. Dieses bleibt stets dunkel. Obschon nun gewisse Erscheinungen darauf schliessen lassen, dass auch eine völlig dunkle, convective Entladung oder Strömung in Gasen möglich sei, so ist doch der wahre Grund der hier vorliegenden Influenz allein die Leistungsfähigkeit der auf der Oberfläche des Glases condensirten Wasserhaut, welche, wenigstens bei langsamter Potentialänderung, vollkommene Schirmwirkung auf das Innere ausübt. Bei rascher Entladung des Conduktors leuchtet allerdings trotz der Wasserhaut das Rohr hell auf, allein, dann erweisen sich selbst dickere Wasserschichten, Glycerin, Oel u. s. w. als unfähig zur Ausübung der Schirmwirkung und das Rohr leuchtet, wie ich schon früher erwähnte,¹⁾ selbst dann noch (wenigstens da, wo der isolirende Stiel angekittet ist), wenn es ganz und gar in ein Glasgefäß mit Wasser eingetaucht wird.

b) Die Influenz in der Glashülle.

Beseitigt man die Wasserhaut durch sorgfältiges Abwaschen und Trocknen und verhindert ihre Neubildung durch Lackiren der Röhre mit Dammarlack²⁾ in der Wärme, so zeigt sich die vorige Wirkung auf das Elektroskop nicht mehr. Lässt man aber das Rohr einige Zeit in angemessener Entfernung vom Conduktor stehen, währenddem die Spannung constant erhalten wird, so leuchtet das Rohr, anscheinend ohne Veranlassung, plötzlich auf und gibt an dem Elektroskop einen entsprechenden Ausschlag. Das verspätete Eintreten der Entladung erklärt sich durch Influenz im Innern der nicht absolut isolirenden Glaswand, wodurch auf der Aussenseite gegenüber dem Conduktor entgegengesetzte Influenzelektricität

1) Wied. Ann. I. c. p. 342.

2) Schellacklösung ist ihres Wassergehaltes wegen wenig geeignet zum Lackiren gläserner isolirender Stützen etc.

angehäuft wird, welche schliesslich unter Bildung eines kleinen elektrischen Büschels entweicht, somit die gebundene Elektricität im Innern frei gibt, dadurch momentane Erhöhung der Spannung erzeugt, und so die Entladung auslöst.

Besonders auffällig zeigte sich diese Leitung durch die Glaswand bei einer 3,1 m langen, 43 mm weiten in der Mitte verengten Röhre mit äusseren Belegungen, als dieselbe direct mit den Polen einer Batterie von 1060 kleinen Accumulatoren¹⁾ verbunden wurde. Sie leuchtete in regelmässigen, etwa eine Secunde dauernden Intervallen hell auf, wobei sich der Uebergang der äusseren Influenzelektricität auf die nur lose aufliegenden Stanniolbelegungen jeweils durch ein lautes knackendes Geräusch bemerklich machte.

Aus gleichem Grunde beobachtete man beim dauernden Kurzschliessen der Belege des *geladenen* Vacuumrohres je nach den Umständen mehr oder minder lang anhaltendes pulsirendes Nachleuchten, indem ganz wie bei einer entladenen Leydener Flasche der sogenannte Rückstand nach und nach zum Vorschein kam.²⁾ Es genügt sogar schon eine isolirte, evacuirte Glaskugel an einen geladenen Conduktor zu bringen und dann die geladene Stelle mit der Hand zu berühren, um Nachleuchten zu erhalten. Selbst ohne alle Berührung tritt letzteres bis zu gewissem Grade ein, vermutlich in Folge Zerstreuung der Elektricität durch die isolirenden Stützen.

Da alles Glas mehr oder weniger leitet, dürfte sich diese Schwierigkeit hinsichtlich der Bestimmung des Entladungsgefälles nicht beseitigen lassen, man ist also darauf angewiesen bei *sinkender* Spannung zu beobachten, da sich nur dann die Potentialänderung so rasch vollziehen lässt, dass die langsame Influenz im Glase ausser Betracht kommt.

c) Das Versagen der Röhren.

Wie ich schon früher bemerkte³⁾ und wie auch verschiedene neuere Arbeiten von J. J. Thomson, Voller, E. Wiedemann und Ebert u. A. gezeigt haben, versagen neu hergestellte Röhren zuweilen völlig und es ist nöthig, um sie

1) Von Prof. H. Hertz zur Zeit seiner hiesigen Versuche construirt.

2) I. c. p. 341.

3) I. c. p. 341.

überhaupt zum Leuchten zu bringen, zunächst übermässig starke Spannungen darauf einwirken zu lassen. Der Grund dieses sonderbaren Verhaltens ist noch nicht aufgeklärt und ist vielleicht in chemischer Veränderung des Gasinhalts durch die Entladungen zu suchen.

d) Büschelentladungen am Conduktor.

Ist der Conduktor nicht genügend gross und gut gewölbt, so zeigen sich auf demselben elektrischen Wind aussendende Lichtpinsel, welche die Oberfläche der Glaskugel elektrisch machen und dadurch selbstverständlich die ganze Vertheilung der Potentialwerthe im Felde ändern. Einsetzen des ganzen Apparates in Oel beseitigt diese Störungen nicht, da im Oel convektive Entladungen eintreten, welche ähnlich wirken wie die Büschelentladungen in Luft und weil überdies der nicht unerheblichen Leistungsfähigkeit des Oels halber die ganze Oberfläche desselben ungleichmässig elektrisch wird.

Bedeckt man die Oberfläche des Conduktors mit einer isolirenden Schicht, so kann die Wirkung dadurch gestört werden, dass sich auf deren Aussenseite entgegengesetzte Influenzelektricität hinzieht, welche die Wirkung der Ladung des Conduktors mehr oder weniger compensirt.

e) Messung hoher Spannungen.

Um einigermaassen gleichförmiges Gefälle in der Glaskugel zu erhalten, ist es nöthig verhältnissmässig grosse Entfernungen und entsprechend hohe Spannungen in Anwendung zu bringen. Die im Handel zu beziehenden geaichten Elektrometer (z. B. von F. Braun) gestatten nun nur Messungen bis zu 10 000 Volt, aus den Schlagweiten kann man (z. B. nach der Tabelle von Freyberg) nur bis etwa 30 000 Volt einigermaassen sichere Schätzungen vornehmen, die hier anzuwendenden Spannungen sind aber wesentlich grösser. Ich glaube, dass sich die Schwierigkeit durch Anwendung zweier Elektrometer beseitigen liesse. Man lade den Conduktor unter Zuhülfenahme eines Elektrometers auf 10 000 Volt, wobei zur Stromzuleitung, um die Stromschwankungen der Maschine auszugleichen, zweckmässig Wassercapillaren verwendet werden, eventuell ausserdem eine Batterie Leydener Flaschen. Nun

bringe man ein zweites Elektrometer in solche Entfernung vom Conduktor, dass es gerade 1000 Volt zeigt. Wie nun auch der Conduktor geladen werden mag, es wird das zweite Elektrometer, wenn es nur in gleicher Lage stehen bleibt, stets den zehnten Theil der Spannung des Conduktors zeigen, man wird also damit, wenn es auf 10 000 Volt geaicht ist, noch 100 000 Volt messen können u. s. w.

f) Wirkungen der Selbstinduktion.

Bereits Jaumann hat darauf hingewiesen, dass nicht allein das statische Potentialgefälle, sondern auch Schwankungen des Potentials für den Eintritt einer Entladung maassgebend sind, speciell Schwankungen, welche durch kleine Funken erzeugt werden. Eine Vorausberechnung dieser Schwankungen ist nicht möglich, weil dabei die durch den Funken veranlasste Selbstinduktion in Betracht kommt, die selbst wieder durch die unmessbare eminent kurze Dauer des Funken bedingt wird.

Hierdurch werden auch alle Bestimmungen bei *plötzlicher* Entladung des Conduktors illusorisch gemacht, insofern hierbei nicht nur abnorm grosse unkontrollirbare Schwankungen des Potentials durch Selbstinduktion, sondern geradezu oscilirende Entladungen hervorgerufen werden können, namentlich wenn der Conduktor mit Condensatoren verbunden ist. Durch Verwendung niederer Spannung, nämlich durch Anschliessen eines Vacuumrohres mit äusseren Elektroden an die Pole der erwähnten vielplattigen Accumulatorenbatterie unter Zwischen schaltung eines rotirenden Commutators, welcher gestattete in rascher Folge die Belege mit den Polen der Batterie und dann unter sich zu verbinden, konnte die Wirkung der Selbstinduktion durch Verminderung der Ladung sehr vermindert werden, ohne das Leuchten zu hindern, ob indessen die am Commutator auftretenden Fünkchen nicht immerhin noch beachtenswerthe Potentialschwankungen erzeugten, erscheint fraglich.

Wie man sieht, bietet diese erste Methode zur Bestimmung des Entladungspotentialgefälles nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die Potentialänderungen durch Entladung eines Conduktors mit geringer Ladung vorgenommen werden und zwar

unter Einschaltung eines Widerstandes, welcher ausreicht die Wirkungen der Selbstinduktion zu beseitigen, ohne aber die Entladung so sehr zu verzögern, dass die Leistungsfähigkeit der Glashülle von Einfluss würde.

B. Änderung der Lage elektrodenloser Vacuumröhren.

Einfacher gestalten sich anscheinend die Verhältnisse, wenn nicht das Feld, sondern die Lage des Vacuumrohres geändert wird. Man kann das plötzliche Aufleuchten schon beobachten bei rascher Annäherung einer evakuierten Röhre an einen geriebenen Glasstab oder umgekehrt.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurde das elektrische Feld durch zwei an Seidenschntüren hängende plattenförmige Conduktoren (Drahtgitter) von 2 m Durchmesser erzeugt, welche unter Zwischenschaltung von Flüssigkeitsreostaten mit den Conduktoren einer in einem entfernten Raum stehenden, durch einen Elektromotor in gleichförmiger Drehung gehaltenen Influenzmaschine in Verbindung gesetzt waren. Mitten zwischen den Platten konnte ein ca. 80 cm langes evakuiertes Uranglasrohr durch eine lange Axe aus trockenem Holz auf zwei hohen Holzlagern in einer Ebene senkrecht zu den Platten in rasche Umdrehung gesetzt werden. War das Rohr zunächst senkrecht und wurde nun in geneigte Lage gedreht, so leuchtete es, wie erwartet, in bestimmter Richtung plötzlich auf, dann bei Fortsetzung der Drehung abermals und so noch mehrmals bis die zur ersten Leuchtstellung symmetrische Lage erreicht war. Der Anblick des rasch rotirenden Rohres war somit im Dunkeln der in Fig. 9 dargestellte. Durch Abmessung des dunklen Winkels hätte sich leicht ermitteln lassen, welcher Bruchtheil des Potentialgefälles zwischen den Platten gerade noch ausreichend war die Entladung hervorzurufen; indess ergab sich abermals eine erhebliche Schwierigkeit, insofern die Bewegung eines einzelnen langen Rohres eine erhebliche Störung des elektrischen Feldes hervorbringen musste. Es wurden deshalb zahlreiche (40) Vacuumröhren von nur 10 cm Länge radial in gleichen Abständen auf einem isolirenden Ring von 40 cm Durchmesser, von gefirnisster Pappe, befestigt und dieser zwischen den auf 0.6 m genäherten elektrischen Drahtgittern in rasche Um-

drehung gebracht. Die sich darbietende Lichterscheinung hatte beim Drehen im einen oder andern Sinne die in den Figg. 9 und 10 dargestellte Form. Man erkennt, dass die Röhren beim Annähern an die Platten, sobald sie 40° gegen die Horizontale geneigt sind, aufleuchten in Folge Scheidung der Electricitäten, dass dieses Leuchten sogar noch 10° über die Horizontalstellung hinaus, wo eigentlich das Maximum des Potentialgefälles erreicht wäre, andauert, dass dann am äussersten Ende der Rückschlag beginnt, indess mit wesentlich schwächerer Lichterregung und nach Erreichung eines Maximums bei etwa 90° Drehung, wobei aber das Licht nur die halbe Röhre erfüllt, schliesslich bei etwa 120° wieder aufhört. Der Rückschlag dauert also wesentlich länger als die Scheidung, welche sich nur auf einen Winkel von 50° erstreckt und es erklärt sich daher auch die geringere Lichtintensität.

Immerhin ist aus der Form der Lichtfiguren ersichtlich, dass auch bei dieser Anordnung die Störungen durch die Glashülle, in welche das verdünnte Gas eingeschlossen ist, noch sehr beträchtliche sind, höchstwahrscheinlich besonders in Folge directen Uebergangs durch Büschelentladungen an den den Drahtgittern zugewandten Enden der Röhren und mangelhafter Isolation des Holzgestells.

Um die Büschelentladungen zu hindern, wurde eine Röhre mit einer weiteren Glashülle umgeben und der Zwischenraum mit Oel ausgefüllt. Die Wirkungen blieben jetzt ganz aus, sodass es fast schien, als ob überhaupt nur die Büschelentladungen Ursache der Erscheinung seien. Wurde aber ein Conductor in eine grössere Oelmasse versenkt und demselben die Vacuumröhre im Oel genähert oder entfernt, so traten die Lichterscheinungen wieder ein, wurden aber gestört durch gleichmässig pulsirendes Leuchten in Folge des schon unter A)d) erwähnten Durchgangs der Electricität durch das Oel.

Die Büschelentladungen sind also wohl nicht die Ursache, sondern die Folge der Scheidung der Electricitäten im Innern der Vacuumröhre und es scheint nicht unmöglich, durch Verwendung sehr gut isolirender und gut isolirter dünnwandiger Röhren, sowie grosser Drehungsgeschwindigkeit einigermaassen zutreffende Werthe des Entladungsgefälles zu erhalten.

Bei den von mir angewandten Drehungsgeschwindigkeiten

— die Axe, auf welcher der Ring befestigt war, wurde direct mittelst einer Kurbel von Hand gedreht — zeigte sich keine merkliche Abhängigkeit der in der Figur angegebenen Winkel (10° und 40°) zwischen Horizontalrichtung und Lichtgrenzen von der Umdrehungszahl.

C. Electrodynamische Induktion in electrodenlosen Vacuumröhren.

Befindet sich ein Vacuumrohr ohne Elektroden in einem *magnetischen* Felde und wird dessen Intensität plötzlich geändert, so sollten, sobald die inducirete elektromotorische Kraft gleich dem Entladungspotentialgefälle wird, Lichterscheinungen in Folge von Induktionsströmen in der Röhre auftreten. Ebenso wenn die Röhre rasch in ein Magnetfeld hineingebracht oder daraus entfernt wird. Schon Hittorf glaubte solches Leuchten durch elektrodynamische Induktion beobachtet zu haben, neuerdings auch J. J. Thomson. Auch eigene Versuche schienen mir die Möglichkeit der Erzeugung von Magnetinduktionsströmen in Vacuumröhren zu bestätigen¹⁾, eine genauere Prüfung ergab indessen nunmehr das Gegentheil.

Die Enden einer grossen Spirale aus 7 mm starkem Kupferdraht (Fig. 11), welche in 8 Windungen von 1,7 m. Durchmesser um ein Holzgerüst gelegt war, wurden mit den äusseren Belegungen zweier grosser Leydener Flaschen verbunden, deren innere Belege mit den Conduktoren der früher beschriebenen grossen Influenzmaschine verbunden waren. Beim Ueberschlagen von Funken zwischen den Conduktoren entstanden in der Spirale starke elektrische Schwingungen, welche in einem hineingebrachten, zu einem Ring von ca. 1,5 m Durchmesser zusammengebogenen Eisendraht so kräftige Induktion bewirkten, dass beim Nähern der Enden lebhaftes Funkensprühen und Verschweissen derselben eintrat, sodass einige Gewalt dazu gehörte, sie wieder auseinanderzureißen. Eine inducirete Spirale von drei Windungen gab bereits centimeterlange Funken.

Wurde nun statt dieses inducirten Drahtes ein ringförmig in sich zurücklaufendes Vacuumrohr von 1,5 m Ring-Durchmesser in die Spirale gebracht, sodass die Zahl der eingeschlossenen

1) O. Lehmann, Wied. An. 44. p. 652, 1891.

magnetischen Kraftlinien ein Maximum war, so blieb dieselbe vollständig dunkel. Sie leuchtete dagegen hell auf an den beiden der Spirale nächsten Stellen, wenn sie aus dieser parallelen Stellung herausgedreht wurde und erlangte den grössten Glanz bei einer Drehung um 90° , also in einer Lage, in welcher die elektrodynamische Induktion verschwindend klein sein musste. Es ist demnach anzunehmen, dass die Lichterscheinung lediglich bedingt wird durch die elektrostatische Wirkung der auf der ersten und letzten Windung der inducirenden Spirale angehäuften Elektricitäten, deren Menge und Vorzeichen sich entsprechend den Oscillationen mit grosser Schnelligkeit ändert.

Die früher mitgetheilten Versuche mit einer aus mehreren Windungen bestehenden, in sich zurücklaufenden Vacuumröhre dürften sich ebenso erklären durch die Anhäufung der Electritäten am Anfange und Ende des inducirenden Drahtes.

Wenn somit auch theoretisch kein Grund ersichtlich ist, weshalb nicht auch durch Veränderung eines Magnetfeldes leuchtende Induction in Vacuumröhren erzeugt werden sollte, so scheint es nach dem Angeführten doch, dass die uns zu Gebote stehenden Hülfsmittel keine hinreichend schnelle Aenderung des Magnetfeldes gestatten, um wirklich das Entladungspotentialgefälle, selbst in sehr verdünntem Gas, zu erreichen.

D. Entladung zwischen Electroden.

Bei der gewöhnlichen Methode der Bestimmung des Entladungspotentialgefälles durch Messung der Potentialdifferenz zweier bis auf Schlagweite genäherten Electroden werden Ungenauigkeiten bedingt durch der Funkenentladung vorhergehende Büschelentladungen, durch die Veränderung des Gases durch den Funken selbst (Verdampfung und Zerstäubung des Metalles der Electroden) und durch Uebergangswiderstände an den Metalloberflächen.

Verbindet man die Pole der obenerwähnten Accumulatoren-batterie von 1060 Elementen durch lange, enge, mit Wasser gefüllte Capillarröhren mit den Spitzen eines Funkenmikrometers, so gehen bei Annäherung derselben auf etwa 1 mm sehr dünne, blassweisse, fadenförmige Funken über, in um so grösseren zeitlichen Zwischenräumen, je grösser der Wider-

selbe den
r pa-
gröss-
te, in
klein
richt-
sische
indu-
e und
rosser
eren
röhre
ectri-
ch ist,
feldes
sollte,
ns zu
Aen-
ungs-
chen.

Ent-
ferenz
erden
orher-
Gases
g des
de an

oren-
asser
nikro-
1 mm
m so
Vider-

stand der Wassercapillaren. Man erkennt leicht, dass dieser Entladungsvorgang analog der Entladung einer Maassflasche sich aus zwei völlig getrennt verlaufenden Prozessen zusammensetzt. Der eine besteht in der Entstehung des Ladestromes der Electroden und der entsprechenden dielectrischen Verschiebung in dem umgebenden Medium (Taf. VI, Fig. 12), der zweite in der (durch punktierte Pfeile angedeuteten) eigentlichen Entladung, wobei die erst entstandene dielectrische Verschiebung wieder rückgängig wird.¹⁾ Der zweite Stromkreis umfasst im gegebenen Falle fast nur die Electroden selbst, die Entladungsbahn und die dielectrische Verschiebung in der Nähe derselben, da der Widerstand der Zuleitungen zu gross ist, als dass während der Dauer der Entladung von entfernteren Stellen der Zuleitung Electricität zu den Electroden hinströmen könnte. Vielleicht wäre es möglich, dies direct durch Inductions-wirkungen in der Nähe der Electroden nachzuweisen, da der langsam verlaufende Ladungsstrom solche nicht auszuüben vermag.²⁾

Wählt man Zuleitungen von geringerem Widerstande, so folgen die Funken rascher aufeinander ohne Änderung des Aussehens, wenn nicht die Folge so rasch ist, dass sich das Gas erhitzt. Erhöht man die Capacität der Electroden durch Anhängen von Leydener Flaschen, so wird die Funkenfolge langsamer, dagegen erscheinen die Funken selbst dicker und glänzender, ganz wie bei Anwendung einer Electrisirmschne. Wird der Widerstand der Zuleitungen so klein, dass die beim Uebergang eines Funkens entstandene Wärme beim Auftreten des nächsten noch nicht verschwunden ist, so werden die Funken blassröhlich, wie bei einer Influenzmaschine ohne Flaschen und gehen schliesslich in Streifenentladung³⁾ über, wobei sich der negative Pol mit blauem Glimmlicht bedeckt, während sich an den positiven ein rother Lichtpinsel ansetzt.

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 22. Taf. III, Fig. 1. 2. 1884.

2) Bei früheren Versuchen mit der grossen Influenzmaschine und metallischen Zuleitungen fand ich merkwürdigerweise bei etwa 10 cm langen Funken umgekehrt in der Nähe der Funken bei Annäherung eines ringförmig (15 cm Ringdurchmesser) zusammengebogenen Drahtes keine Induction, wohl aber längs der Zuleitungen.

3) Vgl. Molecularphysik 2. p. 291.

Weitere Verminderung des Widerstandes bringt die Kathode zum Glühen, während der positive Pol dunkel bleibt und Glimmen und Büschellicht fast verschwinden.

Schaltet man nun grosse Condensatoren an die Electroden an, so verzweigt sich die Entladung in Streifenentladung und Funken, welche von der Spitze der Anode ausgehen, neben dem glühenden Theile der Kathode hergehen und an der Grenze derselben endigen (Taf. VI, Fig. 13).

Bläst man auf die Entladung, so geht die Streifenentladung plötzlich in Büschelentladung¹⁾ über, wobei umgekehrt die positive Electrode sich mit Glimmlicht umhüllt und erglüht, während die negative dunkel wird. Wieder überspringen die daneben auftretenden Funken das glühende Metall und die Erscheinung gestaltet sich also wie Fig. 14.

Auch nach Aufhören des Luftstromes bleibt die Büschelentladung noch kurze Zeit bestehen, geht aber dann wieder in die ursprüngliche Entladungsform über. Dieser rasche Wechsel von Büschel- und Streifenentladung, welcher sich auch unter anderen Verhältnissen beobachten lässt²⁾, zeigt deutlich, dass die Verschiedenheit der positiven und negativen Seite der Entladung nur durch Ursachen bedingt ist, welche durch die Entladung selbst hervorgerufen werden, da eine geringe Luftströmung ausreicht, das Umkippen des Vorganges aus dem Zustande, in welchem die negative Electrode erglüht, in den anderen, in welchem die positive erglüht, herbeizuführen.

Bei Anwendung von Platinelectroden lässt sich die Erscheinung nur schwierig beobachten, da solche zu leicht abschmelzen, dagegen sehr gut bei Graphitstiften. Noch weitere Veränderung des Widerstandes bedingt, dass die alternirend auftretenden Funken ganz verschwinden und nur noch die Büschelentladung mit glühender Anode — *der Lichtbogen* — übrigbleibt.³⁾

Bläst man kräftig auf diesen Lichtbogen, so verwandelt er sich in einen rauschenden Funkenstrom, welcher genau so aussieht, wie der Funkenstrom einer Influenzmaschine unter

1) Vgl. l. c. p 290. Hier war nur positives Glimmlicht sichtbar.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 11. p. 696. 1880.

3) Die Ausführungen in Molecularphysik 2. p. 261, wonach der Lichtbogen eine Art Funkenentladung sein sollte, ist hiernach zu korrigiren.

gleichen Verhältnissen. Dieses Verhalten dürfte durchaus analog sein demjenigen eines gewöhnlichen Lichtbogens beim Wegblasen desselben durch Annäherung eines Magneten. Der selbe wird dann zischend, ebenso wie unter gewöhnlichen Umständen, bei zu grosser Verminderung des Widerstandes (Wegnahme des sogenannten Beruhigungswiderstandes). Das *Zischen des Lichtbogens* wäre demnach so zu erklären, dass bei allzugrosser Stromstärke neben der Büschelentladung (dem eigentlichen Lichtbogen) Funkenentladungen auftreten, welche den glühenden Theil der Kohlenspitzen umgehen.

Was nun den Mechanismus dieser Entladungsformen, welche bei weitergehender Verminderung des Widerstandes in den Zuleitungen zu den Electroden auftreten, anbelangt, so existiren darüber zwei grundsätzlich verschiedene Ansichten. Nach der einen (zur Zeit meist angenommenen) wird bei genügender Verminderung des Widerstandes die Entladung continuirlich, insbesondere wären die obenerwähnte Streifenentladung, welche besonders schön in Geissler'schen Röhren auftritt, sowie die Büschelentladung in der Form des Lichtbogens continuirliche Ströme, insofern durch den Entladungsprocess nicht mehr Electricität von den Electroden verschwindet, als in derselben Zeit zuströmt; nach der anderen Ansicht, welche ich in meiner Abhandlung über electrische Entladungen vertreten habe¹⁾, ist die Entladung *stets intermittirend* und muss es sein, weil die *Entladung in Gas rascher stattfindet, als die Strömung selbst in dem bestleitenden Metalle*, sodass unter keinen Umständen der Zufluss den auf den Electroden im Moment der Entladung entstandenen Mangel sofort decken kann. Dass von diesen Intervallen im Schliessungskreise, wie namentlich Hertz nachgewiesen hat, nichts wahrnehmbar ist, erklärt sich dadurch, dass die Entladung, wie oben gezeigt, einem besonderen Stromkreise angehört, der sich nicht weit über die Electroden hinaus erstreckt.

Sehr zu Gunsten dieser Ansicht scheinen mir die neuesten Forschungen von Hertz zu sprechen, aus welchen hervorgeht, dass der Entladungsprocess sich mit ungemein grosser Geschwindigkeit vollzieht, denn nur so lassen sich die beobachteten kräftigen Inductionserscheinungen der Funken erklären.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 22. p. 343 u. 344. 1884.

Die Zahl der Pulsationen einer Streifen- oder Büschelentladung pro Secunde muss enorm gross sein, die Amplitude der Wellen, welche von ihnen ausgehen, dagegen sehr klein, kleiner als das Entladungspotentialgefälle in verdünnten Gasen, da ein Lichtbogen oder die Lichtsäulen in Geissler'schen Röhren nicht wie intermittirende Funkenströme angenäherte Vacuumröhren zum Leuchten bringen können. Der Grund dafür ist zu suchen in der physikalischen und chemischen Aenderung der Natur des Gases infolge des Durchganges der Entladung, welche das Entladungspotentialgefälle auf einen ungemein kleinen Werth herabdrückt, wie er z. B. in dem geringen Werthe der Spannungsdifferenz zwischen den Kohlenspitzen einer electrischen Bogenlampe zum Ausdruck kommt. Diese Aenderung der Beschaffenheit des Gases muss bei Bestimmungen des Entladungspotentialgefälles unter Anwendung von Electroden berücksichtigt werden. Man muss durch Blasen das veränderte Gas zwischen den Electroden beständig entfernen, den Widerstand der Zuleitungen und die Capacität der Electroden möglichst gross nehmen. Die Natur der Electricitätsquelle — ob Accumulator oder Influenzmaschine — dürfte dann von nebensächlicher Bedeutung sein. Mathematisch genommen lässt sich ein pulsirender Strom als Superposition eines constanten und eines oscillirenden Stromes auffassen. In diesem Sinne und in Berücksichtigung des Umstandes, dass die Pulsationen auch von Selbstinduction begleitet sein werden, kann man wohl auch von Oscillationen bei der scheinbar continuirlichen Entladung sprechen, wie sie Jaumann und E. Wiedemann und Ebert annehmen.

Das sogenannte Kathodengefälle bei der gewöhnlichen Entladung in Geissler'schen Röhren (Streifenentladung), sowie das entsprechende Gefälle an der Anode beim Lichtbogen (Büschelentladung) dürfte darauf zurückzuführen sein, dass bei niederer Temperatur (vielleicht aus den in meinen früheren Abhandlungen erörterten Gründen) die Entladung an der Kathode beginnt und sich im wesentlichen innerhalb des von Glimmlicht erfüllten Raumes vollzieht, worauf dann die electrischen Lufttheilchen sich in den Raum ausbreiten, während bei sehr hoher Temperatur dieselben Umstände den Eintritt der Entladung an der Anode begünstigen, sodass nun im wesent-

lichen Entladung zwischen dieser Electrode und der sie umgebenden Luftsicht stattfindet. Ganz wie bei der gewöhnlichen Büschelentladung der Electrisirmschine bewirkt die durch den Büschel electrisirte Luft an der anderen Electrode, da sie an grosser Fläche und fast energielos mit dieser in Berührung kommt, weder intensive Lichterscheinung noch raschen Potentialabfall, wie ja z. B. im Falle der Electrolyse ausserordentlich viel grössere Electricitätsmengen in die Electroden ohne eine Spur von Lichtentwickelung eintreten.

Das sogenannte *Kathoden- und Anodengefälle* (pro Längeneinheit berechnet) wäre hiernach als das eigentliche Entladungspotentialgefälle für heisses, dissociirtes und eventuell durch Beimischung von Metall- und Kohledämpfen verunreinigtes Gas zu betrachten.

Entwickelung von Licht und Wärme findet im wesentlichen nur im negativen oder positiven Glimmlicht statt und ebenso steigt nur die Temperatur der von solchem Glimmlicht bedeckten Electrode, weil hauptsächlich nur in diesem Raume disruptive Entladung stattfindet, welche verhältnissmässig viel electrische Energie absorbirt, während die convective Zerstreuung der durch die Entladung electrisch gemachten Luft, weil sie relativ langsam und unter geringem Spannungsabfall stattfindet, auch entsprechend geringen Energieverbrauch bedingt. Ebenso vermag das nach erfolgter Hauptentladung im Glimmlicht auftretende Büschellicht, welches einen secundären Entladungsprocess darstellt, verhältnissmässig nur wenig Wärme zu entwickeln.

Karlsruhe, 11. August 1892.

VI. *Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur; von Karl Scheel.*

Die Ausdehnung des Wassers ist seither nach zwei Methoden bestimmt worden.

Nach der ersten Methode, welche als die der Wägung bezeichnet werden kann, wird ein Körper, Glas oder Metall, von bekannter Ausdehnung zunächst in der Luft, dann in Wasser von verschiedener Temperatur gewogen. Aus dem jedesmaligen Gewichtsverlust im Wasser gegenüber dem Gewichte im Vacuum lässt sich die Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen im Verhältniss etwa zur Dichte bei 4° C. und daraus die Volumsänderung des Wassers mit der Temperatur ableiten. Nach dieser Methode ist eine ganze Reihe von älteren Untersuchungen, insbesondere von Hallström¹⁾, Stampfer²⁾, Hagen³⁾ und Matthiessen⁴⁾ ange stellt worden.

Auch nach der zweiten, der dilatometrischen Methode vorgenommene Bestimmungen liegen in grösserer Zahl vor. Diese Methode besteht darin, dass das Wasser in thermometerähnliche Glasgefässe, für welche Kopp den Ausdruck „Dilatometer“ eingeführt hat, eingeschlossen, und nun seine scheinbare Ausdehnung in diesem Gefäss bestimmt wird. Kennt man die kubische Ausdehnung des betreffenden Glases, so lässt sich hieraus die absolute Ausdehnung des Wassers ableiten. Dieser Methode bedienten sich schon früher Des-

1) Hallström, Pogg. Ann. 1. p. 149 und 34. p. 220.

2) Stampfer, Pogg. Ann. 21. p. 75.

3) Hagen, Abhandlungen der kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. 1855.

4) Matthiessen, Pogg. Ann. 128. p. 512.

pretz¹⁾, Muncke²⁾, Pierre³⁾, Kopp⁴⁾, Plücker und Geisler⁵⁾, Jolly⁶⁾ und Rosetti⁷⁾.

Aber nicht nur die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werthe für die Ausdehnung des Wassers, sondern auch die Resultate einer und derselben Methode weichen bedeutend von einander ab.

Die Gründe für diese mangelhafte Uebereinstimmung sind mannigfacher Art. So können die Konstanten der benutzten Hülfsapparate, z. B. bei der Wägungsmethode die Ausdehnung des Wägungskörpers, oder bei der dilatometrischen Methode die Ausdehnung des Glases falsch angenommen sein. Die hiervon herrührenden Fehlerquellen können aber nachträglich, sobald entweder die Hülfsapparate selbst noch vorhanden sind, oder doch genauere Angaben über dieselben gemacht sind, eliminiert werden.

Auf solche Weise die Beobachtungen zu verbessern und aus den Resultaten mehrerer Forscher gute Mittelwerthe für die Praxis abzuleiten, ist zunächst von Miller⁸⁾ versucht worden. Er entscheidet sich nach sorgfältiger Diskussion der vorliegenden Werthe für die Beobachtungen von Despretz, Pierre und Kopp. Die von Miller abgeleiteten Werthe sind vielfach im Gebrauch. U. a. rechnete hiernach bisher ausschliesslich die kais. Normal-Aichungscommission, nachdem Hr. Förster im Metronomischen Beitrag Nr. 1, 1870, p. 2 nachgewiesen hatte, dass man auch unter Zuhilfenahme der inzwischen von Hagen, Jolly, Matthiessen und Rosetti für die Ausdehnung des Wassers abgeleiteten Resultate keine besseren als die Miller'schen Werthe finden könnte.

Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen des Metronomischen

1) Despretz, Ann. de chim. et de phys. **70**. p. 5.

2) Muncke, Gehler's Phys. Wörterbuch. II. Aufl. **2**. Art. Dichtigkeit. — **10**. Art. Wärme, Ausdehnung p. 912.

3) Pierre, Ann. de chim. et de phys. **3**. Ser. 15. p. 325.

4) Kopp, Pogg. Ann. **72**. p. 1.

5) Plücker u. Geisler, Pogg. Ann. **86**. p. 238.

6) Jolly, Monatsberichte der Münchener Acad. 1864. p. 141.

7) Rosetti, Atti dell' Instituto Veneto **12** u. **13**. — Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5**. p. 258.

8) Miller, Phil. Trans. **146**. p. 788.

Beitrag Nr. 1 hat auch J. Herr¹⁾ die Resultate über die Ausdehnung des Wassers discutirt, doch beschränkt er sich auf die Werthe von Hallström, Muncke, Stampfer, Kopp und Pierre. Das grosse Verdienst Herr's hierbei ist, dass er die Beobachtung von Pierre, welche ohne Zweifel den besten angehören, neu berechnet und kritisch behandelt hat. Während Frankenheim²⁾ die Resultate Pierre's nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete, aber mit einer von ihm selbst zwar als unrichtig, aber als für die Rechnung bequemer hingestellten Gewichtsvertheilung, welche der Gleichung

$$\frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t} = A + Bt + Ct^2$$

entspricht, legt Herr die Formel zu Grunde

$$V_t = V_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3).$$

Aus den Werthen von Muncke, Stampfer, Kopp und Pierre unter Ausschluss von Hallström bildet Herr dann die mittlere Interpolationsformel für die Ausdehnung des Wassers:

$$V_t = V_0 (1 - 0,000 059 846 5 t + 0,000 007 886 85 t^2 - 0,000 000 043 043 t^3).$$

Auf Grund dieser Formel hat später Broch für die Bedürfnisse des internationalen Bureaus im I. Bande der Travaux et Mémoires eine von $0,1^\circ$ zu $0,1^\circ$ fortschreitende Tafel für die Volumina des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und eine ebenfalls von $0,1^\circ$ zu $0,1^\circ$ fortschreitende Tafel der Logarithmen des spezifischen Gewichtes des Wassers berechnet, eine Zusammenstellung, welche auch in die Tafelsammlung von Landolt und Börnstein übergegangen ist.

Endlich hat noch in neuerer Zeit Hr. Volkmann die bisherigen Resultate über die Ausdehnung des Wassers discutirt. Auf die Art seiner Kritik will ich hier jedoch nicht eingehen.³⁾

1) Herr, Ueber das Verhältniss des Bergkrystall-Kilogramms zum Kilogramm der Archive. Wien 1870.

2) Frankenheim, Pogg. Ann. 86. p. 278.

3) Siehe meine Dissertation: Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. Berlin 1890. p. 3—5.

Aber trotz ihrer sorgfältigen Diskussionen haben weder Miller noch Herr für die Ausdehnung des Wassers Werthe ableiten können, welche den heutigen Forderungen der Präcisionsphysik gerecht werden. Der Grund hierfür ist nur darin zu suchen, dass bei den Beobachtungen Fehlerquellen vorgekommen sind, deren Einfluss nachträglich häufig nicht einmal annähernd bestimmt werden kann. Hierher gehört vor allen Dingen die meist völlig unzureichende Bestimmung der Temperatur selbst. Dazu kommt, dass in den meisten Fällen unsicher, wenn nicht völlig unbekannt ist, welche Temperaturscala den Messungen zu Grunde gelegt ist, ob diejenige des Luftthermometers, ob diejenige eines Quecksilberthermometers, Angaben, die nach dem heutigen Stande der Thermometrie unerlässlich sind.

So wird man denn dahin geführt, von den bisherigen Resultaten abzusehen und von neuem in eine genaue Bestimmung der Ausdehnung des Wassers einzutreten.

Hr. Pernet hat bereits im Jahre 1881/82 anlässlich der Bestimmung der Constanten seines Luftthermometers und zum Zwecke einer Controle des im internationalen Bureau angewendeten Ausdehnungscoefficienten des Wassers beiläufig für zwei seiner Ballons Versuchsreihen über die scheinbare Ausdehnung des Wassers im Krystallglase nach der dilatometrischen Methode angestellt im Temperaturintervall zwischen 0° und 35° und dabei alle in Betracht kommenden Correctionen berücksichtigt. Da dieselben bei Anwendung der von Herr berechneten Ausdehnung des Wassers einen mit der Temperatur abnehmenden Ausdehnungscoefficienten für das Glas ergaben, so deutete das Resultat auf einen zu kleinen Werth der angenommenen Ausdehnung des Wassers hin.¹⁾

Den ersten Schritt zu einer einwurfsfreien Bestimmung der Ausdehnung des Wassers nach der hydrostatischen Me-

1) Mit einem der benutzten Ballons haben Hr. Pernet und Hr. Thiesen auch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Krystallglase zwischen 0° und 100° sorgfältig bestimmt. Die Resultate sollten anlässlich der Publication der von Hrn. Pernet ausgeführten Vergleichung der Normalthermometer mit dem Wasserstoffthermometer veröffentlicht werden.

thode haben Hr. Marek¹⁾ und Hr. Thiesen²⁾ im internationalen Maass- und Gewichtsbureau gethan. Beide bestimmten nach der Wägungsmethode, welche Correctionen noch an die von Broch angenommenen Werthe anzubringen seien, um die richtigen Zahlen für die Ausdehnung des Wassers zu erhalten.

Hr. Marek hat seine Untersuchungen später auf der kais. Normal-Aichungscommission in Wien weiter fortgesetzt. Bisher hat derselbe die erhaltenen Resultate jedoch nur in einer kurzen Notiz veröffentlicht.³⁾

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Hrn. Pernet, früher Mitglied bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Jahre 1889 in dessen Privatlaboratorium, mit Unterstützung seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ausgeführt. Ihr Zweck war, auch nach der dilatometrischen Methode einwandfreie Werthe für die Ausdehnung des Wassers zu liefern. Diese Bestimmung sollte eine Vorarbeit bilden für die umfangreichen Untersuchungen über die Ausdehnung des Wassers, die in der I. Abtheilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für die allernächste Zeit geplant sind.

Beschreibung der Apparate.

I. Thermometer.

Bei den Untersuchungen wurden drei Quecksilberthermometer, W, 102 und Pt₁₁, benutzt, welche mir von Hrn. Pernet gütigst zur Verfügung gestellt waren. Pt₁₁ ist Eigentum des Hrn. Pernet, W und 102 gehören der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Alle drei sind Stabthermometer, deren direct aufgeätzte gleichmässige Theilungen von den Hrn. Jaeger und Wurtzel mit grosser Sorgfalt auf der Theilmaschine des Hrn. Pernet ausgeführt worden sind. Nach den Messungen an Hauptnormalthermometern zu schliessen, dürf-

1) Marek, *Travaux et Mémoires* tome 3. p. D. 82—90.

2) Thiesen, Bisher liegt über diese Versuche nur eine vorläufige Veröffentlichung im „Rapport de la conférence générale des Poids et Mesures, Sept. 1889, p. 111“, vor.

3) Marek, *Wied. Ann.* 44. p. 171—172.

ten die absoluten Theilungsfehler kleiner als $0,002^{\circ}$ und die relativen noch geringer sein. Ich konnte daher von einer directen Bestimmung der Theilungsfehler absehen, umso mehr, als durch die Kalibrirung für die Hauptpunkte direct die Summe der Kaliber und Theilungsfehler gefunden wird und für die Zwischenpunkte die von den inneren Theilungsfehlern herrührenden Correctionen jedenfalls innerhalb der Unsicherheit der Kalibercorrectionen liegen. — Die Gefäße sowie die Röhren der Thermometer sind aus Jenaer Normalglas 16^{III}; W und 102 tragen auf der Rückseite einen Emailstreifen, Pt₁₁ dagegen nicht; die Beobachtung kann beim letzteren also auch von der Rückseite durch das Thermometer hindurch vorgenommen und so die Parallaxe eliminiert werden.

Das Thermometer W ist ein Pernet'sches Normalthermometer¹⁾ mit vier Erweiterungen. Die Theilung in Zehntelgrade reicht im Messrohr von 98° bis 165° . — Die Länge eines Grades beträgt 5,818 mm.

Das Thermometer 102, in Zehntelgrade getheilt, dient zur Messung der Temperaturen von -10° bis $+33^{\circ}$. Um aber noch den Siedepunkt bestimmen und das Thermometer in sich kalibrirbar zu machen, sind oberhalb des Punktes 33 zwei Erweiterungen, jede von wenig mehr als 30° , eingeschaltet. Die Länge eines Grades ist 5,909 mm.

Das Thermometer Pt₁₁ umfasst bei einer Gradlänge von 3,939 mm das ganze Intervall von 0° bis 100° und ist getheilt in Fünftelgrade.

Alle drei Thermometer sind zum Theil von mir selbst sorgfältig untersucht worden:

Die *Kalibrirungen* wurden von 2 zu 2 Graden bzw. von $2\frac{1}{2}$ zu $2\frac{1}{2}$ Graden mit möglichst vielen Fäden nach der Neumann-Thiesen'schen *Methode*²⁾ ausgeführt. Die wahrscheinlichen Fehler der Correctionen an den bestimmten Punkten betragen $0,0010^{\circ}$ bis $0,0015^{\circ}$. Für zwischenliegende Theilstriche konnten die Correctionen nach graphischer Methode abgeleitet werden, da die Curven besondere Unstetigkeiten nicht zeigten.

1) Pernet, Verh. d. Physik. Ges. zu Berlin 1885. No. 7.

2) Thiesen, Carl's Rep. 15. p. 285.

Die *Druckcoefficienten* wurden in der üblichen Weise beide experimentell ermittelt. Dieselben, von der Ordnung des zehntausendsten Theiles eines Grades für 1 mm Änderung des äusseren bzw. inneren Druckes sind bis auf etwa 3 Proc. genau bestimmt.

Der *Fundamentalabstand* wurde von allen drei Thermometern wiederholt ermittelt. Die Genauigkeit seiner Bestimmung beträgt etwa 0,003°.

Die *Vergleichung der Thermometer* ergab kleine systematische Differenzen bis zu 0,02°, die unerklärt geblieben sind. Die gefundenen Differenzen wurden ausgeglichen und mit Hilfe der gefundenen Werthe alle Angaben auf die des Thermometers W. reducirt. Eine directe vorläufige von Hrn. Gumlich, technischem Hülfsarbeiter bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, ausgeführte Vergleichung des Thermometers W. mit dem der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gehörenden Thermometer Tonnelot Nr. 4636¹⁾ ergab, dass beide innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleiche Angaben liefern. Die Thermometerangaben konnten daher schliesslich mittels der für französisches Hartglas von Chappuis²⁾ gefundenen Reductionen auf die Scala des Wasserstoffthermometers umgerechnet werden.

II. Barometer.

Das benutzte Barometer war ein sogenanntes Normalbarometer, System Wild-Fuess, dessen beide Schenkel vertical übereinander gelegen sind. Zur Reduction der beobachteten Barometerstände auf 0° bediente ich mich der von Broch berechneten Tafeln, welche einen Theil der vom permanenten internationalen Comité herausgegebenen Tafeln bilden.

Soweit das Barometer bei Siedepunktsbestimmungen benutzt war, wurde die wirkliche Siedetemperatur aus dem reducirten Barometerstande gemäss der Tafel abgeleitet, welche Hr. Broch im 1. Bande der *Travaux et Mémoires* angibt und welche auch in den Tafeln von Landolt und Börnstein sich findet.

1) Das Thermometer Tonnelot Nr. 4636 ist im internationalen Maass- und Gewichtsbureau untersucht und an die dortigen Thermometer angeschlossen.

2) Chappuis, *Travaux et Mémoires du bureau international*. 6. p. 116.

III. Dilatometer.

Der ursprüngliche Plan dieser Arbeit war die Bestimmung der Ausdehnung des Wassers im ganzen Intervall von 0° bis 100° mit Nutzbarmachung des bei Thermometern angewandten Prinzipes kalibrirbarer Erweiterungen. Es sollte daher das Dilatometer bei verhältnissmässig kleiner Länge die gesamte Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 100° zu bestimmen gestatten, ohne dass man auf den Vortheil verzichtete, für jede benutzte Wassermenge die mittlere Ausdehnung zwischen 0° und 100° ermitteln zu können. Die Construction des Dilatometers ergab sich hieraus ohne weiteres. Zu beiden Seiten einer möglichst cylindrischen Capillare, des sogenannten Messrohres, musste ein System von Erweiterungen eingeschaltet werden, deren Volumen sich in Theilen des Messrohres ausdrücken liess und welche in jedem Systeme ein möglichst gleiches Volumen besassen. Die eine Reihe dieser Erweiterungen wurde durch den Ballon abgeschlossen, welcher das zu untersuchende Wasser aufnahm. — Die Grösse der Erweiterungen des einen Systems gegenüber denen des anderen musste so abgeglichen werden, dass, wenn bei 0° die Kuppe des Wassers zwischen zwei Erweiterungen der unteren Reihe gelegen war, der Siedepunkt ebenfalls in einen solchen Zwischenraum des oberen Systems fiel. Zur völligen Ausnutzung des Prinzipes war es dann erforderlich, dass die einzelnen Erweiterungen im wesentlichen mit dem gesamten Messrohre gleiches Volumen hatten. Ihre Zahl musste natürlich davon abhängen, ein wie grosses Intervall im Messrohr beobachtet werden sollte; da es praktisch erschien, die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 30° mit derselben Wassermenge zu messen, diese Ausdehnung aber nur der zehnte Theil derjenigen von 0° bis 100° ist, so mussten auf jeder Seite des Messrohres zehn Erweiterungen eingeschaltet werden.

Das Dilatometer wurde verfertigt aus einer Glasmöhre von etwa 1,3 qmm lichter Weite aus Jenaer Normalglas 16^{III}, welche, wie ich mich durch vorheriges Auskalibrieren überzeugt hatte, in ihrer ganzen 125 cm betragenden Länge ein möglichst regelmässiges Kaliber zeigte. Um hieraus das ganze Dilatometer zu erhalten, wählte ich als Einheitslänge des Messrohres 250 mm, ein Volumen, welches demnach auch für jede der

unteren Erweiterungen angenommen werden musste. — Da die Ausdehnung des Wassers für 100° 4% des ganzen Volumens beträgt, so ergab sich aus diesen Dimensionen, dass die oberen Erweiterungen jede um 4% grösser sein mussten als die unteren. Ihr Volumen musste also dasjenige sein, welches einer Länge von 260 mm des Messrohres entsprach. Um die Intervalle ineinander übergreifen zu lassen, wurden die beiden dem Messrohr zunächst liegenden Erweiterungen etwas kleiner gewählt als die übrigen und der fehlende Betrag ins Messrohr verlegt, sodass dieses eine Gesamtlänge von 320 mm erhielt.

Die Herstellung der Erweiterungen selbst war mit keinen allzu grossen Schwierigkeiten verknüpft. — Was die Form der Erweiterungen betrifft, so entschied ich mich nach mehreren Versuchen für die eines länglichen Ellipsoides; nur in diesem Falle konnte ich die für die Kalibirung nothwendige Bedingung erreichen, dass bei horizontaler Lage des Dilatometers ein langsam vorgeschobener Quecksilberfaden beim Eintritt in die Erweiterung nicht zerriss.

Die Herstellung der Theilung verdanke ich den Hrn. Jäger und Wurtzel, welche dieselbe auf der Hrn. Pernet gehörenden Theilmaschine ausführten. In der Regelmässigkeit der von Millimeter zu Millimeter fortschreitenden Theilung ist ein solcher Grad von Vollkommenheit erreicht worden, dass ich davon absehen durfte, irgend welche darauf bezüglichen Correctionen anzubringen. Als Einheit wurde dasjenige Volumen angenommen, welches einem Millimeter Länge im Messrohr entsprach. Die Theilung reichte im Messrohr von dem Punkte 2460 bis 2780. Zwischen den Erweiterungen wurden dann bezeichnet die Hauptpunkte bez. nach unten:

2250, 2000, 1750, 1500, 1250, 1000, 750, 500, 225, 0,
sowie nach oben:

3020, 3280, 3540, 3800, 4060, 4320, 4580, 4840, 5100, 5360.

Das Gefäss des Dilatometers wurde erst geblasen, nachdem das Dilatometer im übrigen fertiggestellt und kalibriert war. Das herzustellende Volumen wurde durch Beobachtung von Eis- und Siedepunkt empirisch ermittelt.

Der Apparat wurde dann mit Säuren, Alkohol und destillirtem Wasser sorgfältig gereinigt und definitiv gefüllt. Um luftfreies Wasser zu erhalten, wurde endlich das ganze Dilato-

meter in einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium gekocht. Die letzten Spuren von Luft konnten jedoch erst durch längeres Sieden im Siedeapparat beseitigt werden.

Nachdem ich schon die Beobachtungen bei wechselnden Temperaturen von 0° bis 5° sowie eine Reihe von 5° bis 30° angestellt hatte, sprang während der Versuche das Ende der Spitze des Ballons, sodass die Füllung auslief. Da aber der Sprung vollkommen glatt war, so war die Möglichkeit gegeben, das Dilatometer ohne wesentliche Volumenveränderung seines Gefäßes wieder herzustellen. Nach einer Schätzung beträgt die durch das Wiederanschmelzen hervorgerufene Volumenveränderung des Ballons weniger als 2 cmm, also $1/40\,000$ des ganzen Volumens. Da die Siedepunktsbestimmungen nur mit dem zweiten wohlbestimmten Volumen vorgenommen sind, so ergibt sich nur für die erste Reihe eine hierauf zurückzuführende Unsicherheit von $1/40\,000$ der Ausdehnung, d. h. im Maximum bei 30° nur 0,1 Mikroliter pro Liter.

Die Kalibrirung wurde nach der bei den Thermometern üblichen Weise vorgenommen. Dabei wurde jeder Faden in jedem Intervall einmal hinauf- und einmal hinunterverschoben; er wurde jedesmal zuerst von der Seite der Theilung abgelesen; dann wurde das Rohr vorsichtig um 180° gedreht und wieder abgelesen. Der Mittelwerth aus diesen vier Beobachtungen wurde der weiteren Rechnung zu Grunde gelegt.

Die Ausführung der Kalibrirung war trotz der grossen Oeffnung des Rohres und der Beweglichkeit der Fäden, wie sie durch ihre theilweise bedeutenden Längen bedingt war, nach einiger Uebung nicht sehr schwer, vorausgesetzt, dass das Dilatometer und das Quecksilber stets gut gereinigt und getrocknet waren.

Die Kalibrirung wurde im Messrohr von 10 zu 10^{σ} (1σ gleich einem Theilintervall von 1 mm Länge) durchgeführt. Ebenso wurden die Systeme der Erweiterungen mit allen Fäden untersucht und die Aenderung des Kalibers in den einzelnen kleinen Rohrstückchen bestimmt. Die Genauigkeit der Kalibrirung beträgt im Durchschnitt $0,02^{\sigma}$.

Der *innere Druckcoefficient* des Dilatometers konnte, da dasselbe oben nicht geschlossen war, direct bestimmt werden.

Es ergab sich für eine Druckänderung von 1 mm Quecksilber

$$\beta_i = 0,00884^\circ \pm 0,00006^\circ$$

und hieraus durch Rechnung, unter Berücksichtigung der Compressibilität des Glases und des Wassers der *äussere Druckcoefficient*

$$\beta_e = 0,00489^\circ.$$

Die Bestimmung des *Volumens des Gefäßes* geschah durch mehrfaches Auswägen des Dilatometers mit Wasser. Es fand sich das Volumen bis zu dem mit 0 bezeichneten Striche bei 0° gleich

$$82\,797,7^\lambda \pm 0,6^\lambda$$

($\lambda = 1$ Mikroliter = 0,000 001 l).

Die Grösse der *Volumeneinheit im Messrohr* (1σ) ergab sich ebenfalls durch Auswägen und zwar zweier Quecksilberfäden, die nur im Messrohr bestimmt waren, sowie je eines Quecksilber- und eines Wasserfadens, die durch eine grössere Zahl von Erweiterungen reichten. Man fand hieraus im Mittel

$$1 \sigma = 1,355\,87 \lambda \pm 0,000\,11 \lambda.$$

Die Versuche.

I. Die mittlere scheinbare Ausdehnung zwischen 0° und 100° .

Die Bestimmung der Ausdehnung des Wassers für 100° setzt sich zusammen aus einer Beobachtung des Siedepunktes und einer möglichst bald darauffolgenden Beobachtung des Eispunktes.

Der nach Angaben von Hrn. Pernet construirte einfache Siedeapparat bestand aus einem etwa 30 cm weiten Siedekessel, auf welchem ein doppelter verstellbarer Messingmantel von etwa 10 cm innerer Weite aufsass. Die Länge dieses Messingmantels wurde jedesmal so gewählt, dass das Dilatometer zwar möglichst tief eintauchte, jedoch sein Gefäß sich stets oberhalb des siedenden Wassers befand. Der obere Theil des Dilatometers, welcher über den Mantel hervorragte, war mit einem etwa 5 cm weiten Glasrohre umgeben, das mittels eines Korkes auf dem Mantel des Siedeapparates aufsass. Diese Vorrichtung erlaubte, die Siedepunkte ohne herausragende Fäden zu ermitteln, da es ganz gut möglich war, mit einem Mikrometerfernrohre durch das Glasrohr hindurchzuvizieren.

Um die Spannung des Dampfes in der Mitte des Gefäßes messen zu können, steht mit dem inneren Theile des Apparates ein Wassermanometer in Verbindung. Vor demselben ist ein Dreiweghahn eingeschaltet, sodass das Manometer abwechselnd mit der äusseren Luft und dem Innern des Apparates in Verbindung gesetzt werden kann. — Es war mir nicht möglich, das Abdestilliren des Wassers aus dem Dilatometer ganz zu verhindern, weil ich *unter den gegebenen Umständen* den Druck im Dilatometer nur dann genau ermitteln konnte, wenn sein Inneres nicht gegen die umgebende Luft abgeschlossen war. Ich musste daher meine Ablesungen solange fortsetzen, bis die Abnahme des Standes der Wasserkuppe wesentlich proportional der Zeit vor sich ging. Unmittelbar nach der letzten Ablesung unterbrach ich durch Auslöschen der Flamme das Sieden und entfernte das Dilatometer so schnell als möglich aus dem Apparate, wobei ich, um noch weiteres Abdestilliren zu verhindern, den oberen Theil des Dilatometers mit kaltem Wasser kühlte. Die ganze zuletzt beschriebene Operation nahm nur Bruchtheile einer Minute in Anspruch. Ich halte mich daher für berechtigt, die letzte Ablesung mit der folgenden Eispunktsbestimmung zu verbinden, um so mehr, als ich nach dem Auslöschen der Flamme auf keine Weise noch ein Abdestilliren habe nachweisen können.

Die Abkühlung des Dilatometers musste anfangs, entgegen dem Verfahren bei Thermometern, langsam erfolgen, weil bei schnellem Abkühlen des Gefäßes in den zwischen den Erweiterungen befindlichen Rohrstückchen kleine Mengen von Wasser zurückblieben. Die beim Jenaer Glase ohnehin geringen thermischen Nachwirkungen sind daher als bereits verschwunden zu betrachten, um so mehr, als auch die weitere Abkühlung des Dilatometers bis auf 0° wegen der grossen Wärmecapacität des Wassers länger als eine Stunde dauerte.

Als Eisapparat diente ein doppelwandiges Messinggefäß, bei welchem der Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen mit schlechten Wärmeleitern angefüllt war. Im Innenraum wurde fein geschabtes Eis mit gekühltem destillirten Wasser zu einem Brei gemengt und in dieses das Dilatometer eingeführt. Nach den Untersuchungen von Hrn. Pernet liefert dies in Frankreich allgemein übliche Verfahren

sehr constante Eispunkte. Gleichzeitig hat man bei dieser Anordnung den Vortheil, den ausser dem Luftdruck auf dem Dilatometer lastenden Aussendruck, die Höhe der Wassersäule über der Mitte des Gefässes, in Rechnung bringen zu können. Auch wird hierdurch verhindert, was bei alleiniger Anwendung von geschabtem Eise leicht eintreten kann, dass warme Luft längs des Dilatometers bis zum Gefäss eindringt. Das Dilatometer wurde möglichst vertical gestellt und nur soweit herausgezogen, dass die Kuppe gerade über dem Rande des Eisapparates hervorsah, und die Ablesungen mit einem Mikrometerfernrohr gemacht. Mit den Eispunktsbeobachtungen begann ich erst dann, wenn das Dilatometer hinreichend lange sich im Eise befand und unterbrach dieselben erst, wenn in etwa 20 Minuten keine messbare Standänderung mehr eintrat.

In dieser Weise bestimmte ich die mittlere Ausdehnung des Wassers mit vier verschiedenen Wassermengen und zwar in der Art, dass die entsprechenden Eis- und Siedepunkte ungefähr die folgenden Lagen hatten:

Eispunkt: 2500 1500 250 0.

Siedepunkt: 5100 4060 2760 2500.

Die Beobachtungen sind weiter unten zusammengestellt. In den einzelnen Spalten der darauf bezüglichen Tafeln sind nacheinander aufgeführt:

1. Die zum beobachteten Drucke gehörende Siedetemperatur;

2. die beobachtete scheinbare Ausdehnung des Wassers. Um die bei den verschiedenen Siedetemperaturen erhaltenen Werthe der Ausdehnung mit einander vergleichbar zu machen, konnte ich, da die Temperaturen nur innerhalb weniger Zehntelgrade von 100° abwichen, annehmen, dass die Ausdehnung in den Nähe von 100° proportional der Temperaturänderung vor sich gehe. Bezeichnet also v_t das Volumen bei t° , v_m das Mittel der Volumina bei der mittleren Temperatur t_m° , so ist demnach

$$v_t - v_m = a(t - t_m),$$

wo a einen Proportionalitätsfactor bedeutet. In Spalte 3 sind dann die Abweichungen der so berechneten und beobachteten Werthe von v_t im Sinne Beobachtung—Rechnung zusammengestellt.

1. Reihe: Eispunkt bei etwa 2500 σ .

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.-R. in 0,000 001
99,657°	0,040 605 ₈	+ 38 ₈
649°	564 ₉	+ 4 ₃
716°	600 ₆	- 8 ₉
705°	594 ₂	- 7 ₁
680°	572 ₃	- 8 ₉
682°	577 ₆	- 7 ₁
742°	619 ₀	- 9 ₃
791°	666 ₅	+ 2 ₈
818°	677 ₀	- 6 ₃
100,042°	856 ₈	+ 10 ₈
921°	820 ₇	- 10 ₀
99,976°	801 ₀	+ 3 ₀

Hieraus folgt $v_t - v_m = 7,26(t - t_m)$, wo $t_m = 99,790$;
 $v_m = 1,040 663_{0^{\circ}}$.

2. Reihe: Eispunkt bei etwa 1500 σ .

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.-R. in 0,000 001
100,210°	0,040 968 ₈	- 3 ₈
175°	942 ₉	- 1 ₀
141°	923 ₉	+ 7 ₇
138°	910 ₈	- 3 ₄
086°	864 ₈	- 7 ₁
037°	827 ₇	- 3 ₅
99,991°	804 ₂	+ 10 ₈

Hieraus folgt $v_t - v_m = 8,15(t - t_m)$, wo $t_m = 100,111$;
 $v_m = 1,040 891_{7^{\circ}}$.

3. Reihe: Eispunkt bei etwa 250 σ .

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.-R. in 0,000 001
99,735°	0,040 632 ₁	+ 1 ₃
786°	663 ₈	+ 2 ₅
770°	648 ₀	- 3 ₇
860°	699 ₈	- 5 ₈
864°	707 ₃	- 0 ₆
845°	697 ₃	+ 0 ₈
839°	695 ₅	+ 2 ₅
917°	742 ₇	+ 3 ₁
916°	740 ₄	+ 1 ₄

Hieraus folgt $v_t - v_m = 5,98(t - t_m)$, wo $t_m = 99,837$;
 $v_m = 1,040 691_{8^{\circ}}$.

4. Reihe: Eispunkt bei etwa 0 °.

Siede-temperatur	Ausdehnung	B.—R. in 0,000 001
99,886°	0,040 722 ₈	+ 2 ₈
857°	699 ₁	+ 3 ₇
854°	693 ₀	+ 0 ₂
797°	640 ₈	- 3 ₅
941°	773 ₂	+ 6 ₄
956°	770 ₀	- 8 ₉

Hieraus folgt $v_t - v_m = 8,50 (t - t_m)$, wo $t_m = 99,882$;
 $v_m = 1,040 716_{\text{e}}^{\text{o}}$.

Die scheinbare Ausdehnung des Wassers im Jenaer Glase für 100° selbst ergiebt sich aus obigen Formeln, wenn man $t = 100$ setzt und zwar:

1. 12 Beob. zwischen	99,649° u. 100,042	40815,5 ² ± 2,7 ²
2. 7 " "	99,991° " 100,210	40801,2 ² ± 1,6 ²
3. 9 " "	99,735° " 99,917	40789,8 ² ± 0,7 ²
4. 6 " "	99,797° " 99,936	40816,9 ² ± 1,5 ²

Die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen scheinen darauf hinzudeuten, dass durch das häufige Sieden das Kaliber des Dilatometers sich geändert habe. Leider war es nicht möglich, durch eine nochmalige Kalibrirung diese Fehlerquelle zu beseitigen, da das Innere des Rohres bereits vom Wasser so stark angegriffen war, dass die Quecksilberfäden bei der Verschiebung zerrissen.

Gibt man nun aber jeder Bestimmung das Gewicht, welches ihr gemäss der Anzahl der Einzelbeobachtungen zukommt, aus denen sie sich zusammensetzt, so ergibt sich im Mittel die scheinbare Ausdehnung des Wasses pro Liter:

$$40805,9^2 \pm 4,8^2.$$

II. Die scheinbare Ausdehnung zwischen 0° und 33°.

Die Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 33° wurde bestimmt durch Vergleichung des Dilatometers mit je zwei Quecksilberthermometern in einem Wasserbade von konstanter Temperatur. Als Vergleichsgefäss diente dabei ein 70 cm hoher, etwa 100 Liter haltender irdener Topf, welcher durch einen mit Zinkblech ausgeschlagenen, etwa 2 cm dicken Holzdeckel verschlossen war. Dieser Deckel war in der Mitte

dreimal durchbohrt, um das Dilatometer und die beiden benutzten Thermometer ins Wasserbad einführen zu können. Durch eine vierte seitliche Oeffnung im Deckel konnte man während der Versuche dem Wasserbade warmes oder kaltes Wasser oder auch feingeschabtes Eis zufügen, um die Temperatur constant zu erhalten. Um aber auch im Wasserbade überall die gleiche Temperatur zu erhalten, d. h. die Bildung horizontaler Schichten zu verhindern, bediente ich mich eines Rührers, welcher ebenfalls durch den Deckel des Topfes geführt war. — An drei verzinkten starken Eisendrähten, welche oberhalb des Deckels durch eine dreieckige Handhabe verbunden waren, sassen im Wasserbade zwei durchlöcherte, etwa 10 cm breite Ringe aus Zinkblech an, und zwar in solcher Entfernung, dass, wenn der Rührer ganz eingeschoben war, der untere Ring fast den Boden des Topfes berührte, während der obere etwa in der Mitte des Topfes sich befand. Der Rührer konnte dann soweit aufgezogen werden, dass der obere Ring fast den Deckel berührte.

Die Anordnung der Versuche war die folgende: Nachdem das Wasserbad auf diejenige Temperatur gebracht war, bei welcher die Beobachtungen vorgenommen werden sollten, wurden das Dilatometer und die beiden Thermometer in das Bad eingeführt und von da ab bis zur Beendigung der Versuche durch stetes Auf- und Abbewegen des Rührers, was nur während der Zeit der Ablesungen selbst unterbrochen wurde, das Wasser des Bades durcheinander geworfen. Von der Constanze des Bades überzeugte ich mich durch häufiges Ablesen der Thermometer, welche ganz in das Wasser eintauchen und deren Scalen nur jedesmal zum Zwecke der Beobachtung herausgezogen wurden. Die geringen Wärmemengen, welche vom Bade an die Umgebung abgegeben oder von derselben aufgenommen wurden, compensirte ich durch Zufügen von warmem Wasser oder feingeschabtem Eise. Nach einiger Uebung ist es mir gelungen, auf diese Weise die Temperatur des Bades während einer Stunde innerhalb weniger Tausendstel eines Grades constant zu erhalten. Ich begann die eigentlichen Beobachtungen erst dann, wenn der Stand des Dilatometers sich nicht mehr stetig änderte, sodass ich annehmen konnte, dass das Dilatometer auch wirklich die Temperatur

des Bades angenommen habe. Die definitiven Ablesungen an den drei Apparaten wurden dann möglichst schnell nach einander in geeigneter Abwechselung von fünf zu fünf Minuten vorgenommen. Der weiteren Rechnung zu Grunde gelegt wurde im allgemeinen der Mittelwerth der während 50 Minuten erfolgten letzten 11 Ablesungen. — Solche Reihen habe ich, je nach Umständen, an einem Tage zwei, drei oder mehrere ausführen können; stets aber habe ich am selben Tage nur Beobachtungen innerhalb kleiner Temperaturintervalle angestellt, um sicher zu sein, dass an allen drei Instrumenten die Eispunkte während der Messungen sich nicht wesentlich änderten. Um von den Eispunktvariationen völlig frei zu werden, habe ich dann an jedem Beobachtungstage vor und nach den Messungen an allen drei Instrumenten die Eispunkte bestimmt. Die zu beiden Zeiten erhaltenen Werthe gingen im allgemeinen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, d. h. auf $\pm 0,003^\circ$, zusammen, sodass ich für alle Messungen desselben Tages die Eispunkte interpoliren konnte. Ergaben die beiden erhaltenen Werthe keine befriedigende Uebereinstimmung, so wurden die Beobachtungen des ganzen Tages verworfen.

In dieser Weise beobachtete ich die Ausdehnung des Wassers von 0° bis 33° von Grad zu Grad in zwei verschiedenen Reihen (I und II); ferner führte ich im Intervall zwischen 3° und 5° mehr als dreissig Beobachtungen aus.

Die Beobachtungsresultate sind nach Temperaturen geordnet die Folgenden:

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff- Thermometer	Scheinbare Ausdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter	
				1	2
I	44	0,937	- 67,1	+ 6,4	+ 7,4
I	45	1,097	- 82,2	+ 2,4	+ 3,6
I	46	1,893	- 131,8	+ 2,2	+ 3,7
I	47	2,084	- 145,5	- 1,2	+ 0,4
I	40	2,101	- 191,9	- 2,2	- 0,6
I	26	3,103	- 190,6	- 1,8	- 0,2
I	48	3,222	- 194,8	- 0,6	+ 0,9
I	41	3,231	- 193,1	+ 1,3	+ 2,8
I	42	3,426	- 200,8	+ 0,1	+ 1,5
I	49	3,459	- 203,8	- 1,9	- 0,5

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff- Thermometer	Scheinbare Ansdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter	
				1	2
I	38	3,631	- 208,0	- 0,9	+ 0,5
I	43	3,648	- 208,4	- 0,8	+ 0,6
I	50	3,803	- 210,8	+ 1,0	+ 2,4
I	34	3,852	- 213,4	- 0,4	+ 0,9
I	35	3,926	- 215,9	- 1,1	+ 0,2
I	51	3,948	- 215,3	+ 0,1	+ 1,4
I	53	4,006	- 217,2	- 0,4	+ 0,9
I	39	4,008	- 215,8	+ 1,0	+ 2,3
I	36	4,021	- 215,3	+ 1,8	+ 3,1
I	25	4,048	- 221,8	- 4,1	- 2,8
I	52	4,110	- 221,4	- 2,4	- 1,2
I	54	4,153	- 220,3	- 0,3	+ 0,9
I	38	4,257	- 223,7	- 1,7	- 0,5
I	55	4,273	- 225,0	- 2,7	- 1,5
I	32	4,457	- 224,1	+ 1,4	+ 2,5
I	56	4,472	- 227,1	- 1,3	- 0,3
I	37	4,505	- 224,3	+ 1,5	+ 2,5
I	57	4,601	- 228,4	- 0,7	+ 2,0
I	31	4,654	- 229,8	- 1,3	- 0,4
I	58	4,827	- 233,6	- 3,1	- 2,3
I	30	4,839	- 232,1	- 1,6	- 0,7
I	24	5,019	- 233,8	- 1,6	- 0,9
I	27	5,114	- 237,3	- 4,3	- 3,6
I	29	6,017	- 232,8	+ 0,8	+ 0,8
II	70	6,117	- 234,6	- 2,9	- 2,8
I	28	6,918	- 221,1	- 0,9	- 1,5
II	71	7,103	- 219,3	- 3,1	- 3,8
II	72	8,031	- 187,2	+ 1,7	+ 0,2
I	28	8,127	- 185,3	+ 0,1	- 1,5
II	73	8,950	- 149,0	+ 0,9	- 1,2
I	22	9,053	- 142,2	+ 2,6	+ 0,4
I	21	9,961	- 87,2	+ 6,3	+ 3,7
II	74	10,088	- 87,0	- 1,6	- 4,3
II	75	10,930	- 24,1	+ 2,4	- 0,7
I	1	11,113	- 10,6	+ 1,9	- 1,3
II	76	12,106	+ 73,6	+ 1,9	- 1,5
I	2	12,108	+ 78,7	+ 6,9	+ 3,5
I	3	12,999	+ 158,6	+ 0,5	- 2,9
II	77	13,069	165,9	+ 0,6	- 2,9
II	78	13,987	271,0	+ 5,4	- 1,7
I	4	13,995	268,1	+ 1,6	+ 2,0
I	5	14,988	387,1	+ 0,2	- 2,7
II	79	15,039	397,5	+ 4,1	+ 2,3
I	6	16,054	537,5	+ 8,2	+ 5,9
II	63	16,064	531,7	+ 1,0	- 1,3
I	7	16,970	664,7	+ 2,1	+ 0,9
II	64	17,102	686,5	+ 3,9	+ 2,4
I	8	17,910	814,1	+ 4,5	+ 3,9
II	65	17,970	817,1	+ 2,2	- 2,8

Reihe	Nummer der Beobachtung	Temperatur nach dem Wasserstoff- Thermometer	Scheinbare Ausdehnung des Wassers $10^{-6} \times$	Uebrigbleibende Fehler (B.—R.) in λ pro Liter	
				1	2
I	9	18,940	986,2	+ 4,1	+ 4,6
II	59	18,976	988,1	- 0,1	+ 0,8
I	10	19,985	1166,1	- 3,0	- 1,8
II	60	20,050	1181,6	+ 0,5	+ 2,2
II	61	20,978	1354,3	- 3,3	- 0,5
I	11	21,014	1367,8	+ 3,2	+ 6,1
I	12	21,948	1552,1	+ 0,9	+ 4,8
II	62	22,009	1565,5	+ 1,3	+ 5,8
I	13	23,016	1774,2	- 2,5	+ 2,6
II	66	23,083	1786,3	- 4,9	+ 0,2
I	14	23,963	1980,4	- 5,3	+ 0,6
II	67	23,984	1981,5	- 8,9	- 3,0
II	68	24,882	2187,0	- 9,9	- 3,5
I	15	25,056	2229,3	- 8,4	- 1,9
I	16	25,893	2421,6	- 16,7	- 10,1
II	69	25,984	2446,3	- 14,1	- 7,6
II	80	26,895	2685,0	- 1,8	+ 4,6
I	17	26,926	2693,4	- 1,2	+ 5,2
II	81	27,891	2937,0	- 5,5	0,0
I	18	27,903	2988,6	- 7,1	- 0,3
I	19	28,907	3205,0	- 7,3	- 3,4
II	82	28,962	3221,4	- 5,7	- 1,9
II	85	29,964	3495,5	- 6,5	- 5,3
I	20	30,032	3512,1	- 8,8	- 8,0
II	89	30,884	3768,7	+ 7,2	+ 5,0
II	84	30,940	3771,1	- 6,4	- 8,9
II	83	30,949	3773,7	- 6,8	- 9,1
II	86	30,989	3804,1	+ 12,6	+ 10,0
II	90	31,927	4078,7	+ 15,1	+ 7,9
II	87	32,008	4098,2	+ 10,8	+ 3,2
II	91	32,871	4364,3	+ 20,2	+ 7,3
II	88	33,039	4404,5	+ 9,8	- 3,7

Es war von vornherein unwahrscheinlich, dass sämtlichen Beobachtungen der gleiche Grad der Genauigkeit zu komme. Da aber die Ausdehnung des Wassers sich darstellen lässt als eine nach Potenzen der Temperatur fortschreitende Function, deren Charakter erfahrungsmässig wesentlich durch das quadratische Glied bestimmt wird, da ferner diese Function, gemäss des eigenthümlichen Verhaltens des Wassers in der Nähe von 4° C. ein Minimum besitzt, so ist die Bestimmung des Gewichts der einzelnen Beobachtungen eine äusserst schwierige Aufgabe. Ich bin daher Hrn. Thiesen, der bereits ähnliche Fälle behandelte, zu besonderem Danke ver-

pflichtet, dass er mich bei den folgenden Ueberlegungen mit seinem Rathe unterstützte:

Bezeichnet f die Ausdehnung des Wassers, t die Temperatur, so kann man schreiben

$$f - (a t + b t^2 + c t^3) = 0,$$

wo a, b, c Konstante sind. Nennt man nun $\pm \Delta f$ den Fehler, wie er bei der Ablesung des Dilatometers, $\pm \Delta t$ den Fehler, wie er bei der Ablesung des Thermometers begangen wird, so ist der Gesammtfehler ausgedrückt durch die Form

$$\pm \sqrt{(\Delta f)^2 + \Delta t^2 \left(\frac{df}{dt}\right)^2}$$

und es wird demnach das Gewicht, welches den einzelnen Beobachtungen zukommt

$$\frac{1}{(\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 \left(\frac{df}{dt}\right)^2}$$

Einen Anhalt für die Veränderung der Grösse

$$(\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 \left(\frac{df}{dt}\right)^2 = (\delta f)^2$$

mit der Temperatur gewinnt man leicht aus den Beobachtungen selbst. Ermittelt man nämlich für die Ausdehnung des Wassers eine angenäherte Interpolationsformel, so ergeben die Quadrate der übrigbleibenden Fehler, nachdem systematische Abweichungen durch geeignete Combinationen beseitigt sind, eben diese $(\delta f)^2$. In dieser Weise erhält man (δf) genommen als Mikroliter pro Liter)

Grad	$(\delta f)^2 =$	$\left(\frac{df}{dt}\right)^2 =$
3	4,77	0,1
8	9,09	0,3
13	4,93	1,5
18	9,16	3,3
23	24,26	5,6
28	19,89	8,0
32	60,73	10,0

Bildet man nun für die Ausdehnung des Wassers (df/dt) und zwar genommen in Einheiten der vierten Decimale, so

kann man die Werthe von $(\delta f)^2$ als Ordinaten, die von $(df/dt)^2$ als Abscissen für die oben aufgeführten Temperaturen graphisch auftragen. Da nun $(\delta f)^2 = (\Delta f)^2 + (\Delta t)^2 (df/dt)^2$ eine lineare Function von $(df/dt)^2$ ist, so müssen streng genommen alle eingetragenen Punkte auf einer geraden Linie liegen. Obwohl diese Bedingung nicht ganz erfüllt ist, so schmiegen sich doch die Werthe derjenigen Linie, die durch die Eigenschaft $(\Delta f)^2 = (\Delta t)^2$ definiert ist, verhältnismässig gut an. Man kommt daher der Wahrheit am nächsten, wenn man $(\Delta f)^2 = (\Delta t)^2$ setzt und somit für das Gewicht die Form $C/[1 + (df/dt)^2]$ einführt, wo C eine Constante bedeutet und (df/dt) in Einheiten der vierten Decimale zu nehmen ist. — Da die Gewichte nur Verhältniszahlen ausdrücken, so ist es gleichgültig welchen Werth man der Constanten C beilegt. Wählt man dieselbe so, dass für die Beobachtungen bei 4° C. das Gewicht gleich 10 wird, so lässt sich für die Gewichte die folgende Tafel aufstellen:

Grad	Gew.								
1	10	8	9	15	4	22	2	29	1
2	10	9	8	16	3	23	2	30	1
3	10	10	7	17	3	24	2	31	1
4	10	11	6	18	3	25	2	32	1
5	10	12	6	19	3	26	1	33	1
6	10	13	5	20	2	27	1		
7	10	14	4	21	2	28	1		

Es handelt sich jetzt darum, die Beobachtungen durch eine Interpolationsformel zusammenzufassen. Wie schon oben angedeutet wurde, lässt sich die Ausdehnung des Wassers darstellen als eine nach ganzen Potenzen fortschreitende Function der Temperatur. Bezeichnet man also das scheinbare Volumen bei t° mit V_t , so ist demnach:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots)$$

Beschränkt man sich auf die dritte Potenz, so wird:

$$\Delta = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \dots \dots \dots 1),$$

wo α , β , γ noch zu bestimmende Constante, Δ die in der voraufgegangenen Zusammenstellung der Resultate in der vierten Spalte aufgeführten Werthe bedeutet. —

Nach einer solchen dreigliedrigen Formel wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate die Beobachtungen ausgeglichen, jedoch nicht mit dem gewünschten Erfolg. Wie nämlich ein Blick auf die nach der resultirenden Formel berechneten übrigbleibenden Fehler, die in der mit 1 überschriebenen Spalte aufgeführt sind, lehrt, zeigen dieselben noch einen systematischen Gang, der darauf hinzuweisen scheint, dass die bis zur dritten Potenz fortschreitende Reihe die Beobachtungen noch nicht in genügender Weise darstellt. Es lag deshalb nahe, die Potenzreihe noch weiter fortzusetzen und die Beobachtungen darzustellen durch die Form:

$$A = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4.$$

Zur Vereinfachung der Rechnung genügt es jedoch, für den Coefficienten δ , der nur noch einen ausgleichenden Character besitzt, von vorneherein einen festen Werth anzunehmen. Mehrere Ausgleichungsversuche liessen als wahrscheinlichsten Werth

$$\delta = + 0,000\,000\,000\,401\,209$$

erscheinen. Unter Zugrundelegung dieses Coefficienten ergibt ein erneuter Ausgleich der Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$V_t = V_0 (1 - 0,000\,087\,389 t + 0,000\,008\,496\,18 t^2 - 0,000\,000\,068\,093\,1 t^3 + 0,000\,000\,000\,401\,209 t^4)$$

wo t die Temperatur gemessen nach der Wasserstoffscale bedeutet.

Führt man diese Werthe in die Beobachtungsgleichungen ein, so erhält man die in den Spalten 2 aufgeführten übrigbleibenden Fehler, welche

$$\Sigma(p v^2) = 3699,9 \times 10^{-12}$$

und den wahrscheinlichen Fehler einer Beobachtung vom Gewichte 10:

$$r_B = \pm 1,37 \times 10^{-6},$$

d. h. = $\pm 1,37$ Mikroliter pro Liter ergeben.

III. Die absolute Ausdehnung des Wassers.

Bezeichnet man den Ausdehnungscoefficienten des Wassers mit q , den des Glases mit $g = a + b t$; sei ferner V_0 das

Volumen des Ballons bis zum Eispunkte, v_0 das Volumen des Rohres vom Eispunkte bis zum Stande der Wasserkuppe bei t^0 ; beide V_0 und v_0 gemessen bei 0^0 , so ist:

$$(V_0 + v_0)(1 + g t) = V_0(1 + q t) \text{ oder:}$$

$$\frac{v_0}{V_0} = \frac{(q - g) t}{1 + g t}.$$

v_0 / V_0 ist diejenige Grösse, die wir oben mit

$$A = \frac{V_t - V_0}{V_0} = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \delta t^4$$

bezeichnet haben; also wird:

$$A = \frac{(q - g) t}{1 + g t},$$

woraus sich der absolute Ausdehnungsofficient des Wassers:

$$(1) \quad q = \frac{A}{t}(1 + g t) + g$$

ergiebt.

Die Ausdehnung des Jenaer Glases 16^{III} ist neuerdings von Hrn. Prof. Thiesen und mir¹⁾ in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt worden. Wir fanden in der Scale des Wasserstoffthermometers linear

$$l_t = l_0(1 + 10^{-6} \times 7,707 t + 10^{-6} \times 0,003 64 t^2)$$

woraus sich die kubische Ausdehnung ergibt:

$$(2) \quad v_t = v_0(1 + 10^{-6} \times 23,121 t + 10^{-6} \times 0,011 10 t^2)$$

und somit

$$(3) \quad g_{100} = 0,000 024 231.$$

Mittelst dieses letzten Werthes ergiebt sich durch die Formel 1) die wahre Ausdehnung des Wassers für 100^0 , wenn man nach p. 445 setzt:

$$A = 0,040 8059$$

im Werthe

$$q = 0,000 433 36$$

also

$$V_{100} = V_0 \times 1,043 336,$$

oder wenn man das Volumen im Minimum, also bei $3,960^0$ gleich 1 setzt

1) M. Thiesen u. K. Scheel, Zeitschr. f. Instr.-Kde. 12. p. 293. 1892.

$$V_{100} = 1,043\,466 \pm 0,000\,004$$

und somit das specifiche Gewicht

$$s_{100} = 0,958\,345.$$

Vergleicht man dies Resultat mit den ebenfalls durch dilatometrische Messungen gefundenen Werthen von

Pierre: 1,043 950

Kopp: 1,043 300

Jolly: 1,043 160

und dem daraus folgenden Mittel

$$1,043\,470,$$

so ergiebt sich, dass die nur 4 Mikroliter betragende Differenz gegenüber dem von mir gefundenen Werthe völlig innerhalb der Unsicherheit des Mittelwerthes liegt und dass das von Pierre gefundene Resultat wesentlich zu gross sein dürfte.

Dagegen ergeben die hydrostatischen Wägungen die Ausdehnung des Wassers für 100° nach

Hagen: 1,042 970

Matthiesen: 1,043 160,

im Mittel:

$$1,043\,065,$$

also einen sehr viel kleineren Werth. Da nach den neueren hydrostatischen Wägungen von Hrn. Thiesen und Hrn. Marek auch bei niederen Temperaturen die Werthe von Hagen wesentlich zu klein sind, so dürfte eine neue hydrostatische Bestimmung der Ausdehnung für 100° der von mir nach der dilatometrischen Methode gefundenen ziemlich nahe kommen.

Um die absolute Ausdehnung des Wassers im Intervall von 0° bis 33° zu erhalten, setzen wir in die Formel 1) der vorigen Seite für A und g ihre Werthe ein. Vernachlässigt man die Glieder höherer Ordnung, so wird:

$$q = (a + \alpha) + (b + \beta + \alpha\alpha)t + (\gamma + \alpha\beta + \alpha\beta)t^2 + \delta t^3;$$

oder wenn man für $\alpha \beta \gamma \delta$ die Werthe von p. 462 und für a und b gemäss der obigen Discussion für die Ausdehnung des Jenaer Glases:

$$a = + 23,121 \times 10^{-6}$$

$$b = + 0,011\,10 \times 10^{-6}$$

einführt, so wird (nach der Wasserstoffscale):

$$q = [-64,268 + 8,505 \ 26 \ t - 0,067 \ 897 \ 7 \ t^2 + 0,000 \ 401 \ 209 \ t^3] \times 10^{-6}$$

und somit das Volumen V_t ausgedrückt durch das Volumen V_0 bei 0°

$$V_t = V_0 [1 - 0,000 \ 064 \ 268 \ t + 0,000 \ 008 \ 505 \ 26 \ t^2 - 0,000 \ 000 \ 067 \ 897 \ 7 \ t^3 + 0,000 \ 000 \ 000 \ 401 \ 209 \ t^4],$$

woraus sich das Minimum des Volumens bei $3,960$ zu

$$V_{3,960} = 0,999 \ 874 \ 8$$

ergibt.

In der folgenden Tabelle sind die Dichten des Wassers, wie sie sich aus der letzten Formel ableiten lassen, im Verhältniss zur Dichte bei $3,960^\circ$ angegeben, denen zur Vergleichung die entsprechenden Werthe von Thiesen und Marek beigefügt sind.

Dichte des Wassers.

Wasserstoff- scale Temperatur	Scheel	Thiesen	Marek	Mittel	Abweichung vom Mittel in Einheiten d. 7. Stelle		
					Scheel- Mittel	Thiesen- Mittel	Marek- Mittel
0	0,999 874 8	8696	8767	8737	+ 11	- 41	+ 30
1	9806	9278	9314	9299	+ 7	- 21	+ 15
2	9699	9704	9700	9701	- 2	+ 3	- 1
3	9929	9935	9928	9931	- 2	+ 4	- 3
4	1,000 0000	0000	0000	0000	0	0	0
5	0,999 9918	9916	9919	9918	0	- 2	+ 1
6	9684	9685	9688	9686	- 2	- 1	+ 2
7	9303	9307	9312	9307	- 4	0	+ 5
8	8777	8778	8792	8782	- 5	- 4	+ 10
9	8112	8107	8128	8116	- 4	- 9	+ 12
10	7809	7296	7327	7311	- 2	- 15	+ 16
11	6373	6351	6391	6372	+ 1	- 21	+ 19
12	5805	5273	5321	5300	+ 5	- 27	+ 21
13	4109	4067	4123	4100	+ 9	- 33	+ 23
14	2789	2738	2797	2775	+ 14	- 37	+ 22
15	1347	1290	1347	1328	+ 19	- 98	+ 19
16	0,998 9786	9722	9776	9761	+ 25	- 39	+ 15
17	8108	8041	8087	8079	+ 29	- 38	+ 8
18	6314	6242	6282	6279	+ 35	- 37	+ 3
19	4412	4333	4365	4370	+ 42	- 37	- 5
20	2399	2321	2339	2353	+ 46	- 32	- 14
21	0280	0211	0205	0232	+ 48	- 21	- 27
22	0,997 8057	7996	7972	8008	+ 49	- 12	- 36
23	5731	5683	5639	5684	+ 47	- 1	- 45
24	3305	3270	3207	3261	+ 44	+ 9	- 54

Wasserstoff- scala Temperatur	Scheel	Thiesen	Marek	Mittel	Abweichung vom Mittel in Einheiten d. 7. Stelle		
					Scheel- Mittel	Thiesen- Mittel	Marek- Mittel
25	0,997 0781	0749	0681	0737	+ 44	+ 12	- 56
26	0,996 8161	8121	8061	8114	+ 47	+ 7	- 53
27	5445	5401	5353	5400	+ 45	+ 1	- 47
28	2637	2595	2558	2597	+ 40	- 2	- 39
29	0,995 9737	9704	9679	9707	+ 30	- 3	- 28
30	6746	6731	6720	6732	+ 14	- 1	- 12
31	3667	3660	3682	3670	- 3	- 10	+ 12
32	0502						
33	0,994 7250						

In weiteren Spalten sind der Mittelwerth aus den Resultaten von Thiesen, Marek und mir, sowie die Abweichung aller drei Beobachter von diesem Mittel aufgeführt.

Diese Zusammenstellung lehrt, dass die Differenzen der Resultate, namentlich auch der nach verschiedenen Methoden ermittelten auf eine erträgliche Grösse herabgemindert sind; sie zeigen, dass im Intervall zwischen 0° und 30°, wenn man den Mittelwerth von allen drei Beobachtern zu Grunde legt, die Ausdehnung des Wassers bis auf wenige Mikroliter pro Liter nunmehr bekannt ist.

VII. **Eine Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe und der Ausdehnung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen;**
von B. Galitzine.

(Hierzu Tafel VI Fig. 15.)

Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe.

Die Frage der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe ist von vielen Physikern experimentell und theoretisch behandelt worden. Die wichtigsten Untersuchungen darüber verdanken wir Cahours¹⁾, Bineau²⁾, Regnault³⁾, Fairbairn und Tait⁴⁾, Hirn⁵⁾, Horstmann⁶⁾, Herwig⁷⁾, Avenarius⁸⁾, Ans dell⁹⁾, Wüllner und Grotian¹⁰⁾, Schoop¹¹⁾, Ramsay und Young¹²⁾, Cailletet und Mathias¹³⁾, Perot¹⁴⁾, Battelli¹⁵⁾ u. a.

In eine Besprechung und Kritik derselben ist nicht mein Zweck, hier einzugehen; nur bemerke ich, dass, während einige der erwähnten Forscher ihre Untersuchungen auf niedrige Temperaturen beschränkt haben, andere, wie z. B. Avenarius

- 1) Cahours, Compt. rend. **20**. p. 51. 1845.
- 2) Bineau, Ann. de chim. et de phys. (3) **18**. p. 226. 1846.
- 3) Regnault, Mém. de l'acad. **26**. p. 200.
- 4) Fairbairn u. Tait, Phil. Mag. (4) **21**. p. 230. 1861.
- 5) Hirn, Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1862.
- 6) Horstmann, Lieb. Ann. Suppl. **6**. p. 51. 1868.
- 7) Hernig, Pogg. Ann. **137**. p. 19 u. 592. 1869; **141**. p. 83. 1870.
- 8) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersburg. **22**. p. 378. 1876; Mél. phys. et chim. **9**. p. 647. 1876.
- 9) Ans dell, Proc. R. Soc. **30**. p. 117. 1879.
- 10) Wüllner u. Grotian, Wied. Ann. **11**. p. 545. 1880.
- 11) Schoop, Wied. Ann. **12**. p. 550. 1881.
- 12) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **1**. p. 123. 1886; **2**, p. 1. 1886; Trans. chem. soc. p. 790. 1886; Proc. R. soc. of London. **42**. 1887; Phil. Mag. **23**. p. 435. 1887; **24**, p. 196. 1887; Journ. chem. soc. of London. **299**. p. 755. 1887; Proc. R. soc. **54**. p. 387. 1888.
- 13) Cailletet u. Mathias, Journ. de phys. (2) **5**. p. 549. 1886.
- 14) Perot, Ann. de chim. et de phys. (6) **13**. p. 145. 1888.
- 15) Battelli, Sulle proprietà termiche dei vapori. **1**. Torino 1889, bei Loescher; auch N. Cim. (8) **30**. p. 235. 1891.

und Battelli sie bis zu höheren, sogar bis zur kritischen Temperatur fortgesetzt haben. Die Kenntniss der Dampfdichten bei sehr hohen Temperaturen ist für die Ausbildung einer rationellen Theorie der Flüssigkeiten von besonderem Interesse. Leider liegen, infolge der experimentellen Schwierigkeiten der Untersuchung, verhältnissmässig wenig Beobachtungsresultate vor. Letzthin hat Battelli eine werthvolle und weit umfassende Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Dämpfe unternommen, die vieles Interessante schon an den Tag gebracht hat; doch ist sein Verfahren mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft und nimmt auf jeden Fall ziemlich viel Zeit in Anspruch. Und da im allgemeinen alle Methoden, die bisher für hohe Temperaturen in Anwendung gekommen sind, etwas umständlich ausfallen, schien es mir sehr wünschenswerth, ein praktischeres und leicht durchführbares Verfahren aufzufinden, das zugleich zuverlässige Zahlenwerthe zu liefern im Stande sei.

Die folgende Methode, die prinzipiell nicht viel von der Avenarius'schen¹⁾ abweicht, und welche sich theilweise in den Beobachtungen Nadeschdin's²⁾ über das kritische Volumen wiederfindet, scheint mir diesen Ansprüchen genügen zu können.

Man denke sich ein kleines Glasrohr von etwa 4—6 cm Länge, dessen innerer Durchmesser ein Paar Millimeter beträgt, auf einer Seite zugeschmolzen, auf der anderen in eine Capillare ausgezogen. Man bringt in dasselbe eine gewisse Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, setzt sie mittels eines Bunsen-Brenners in lebhaftes Verdampfen, sogar Sieden, um die Luft aus dem Röhrchen auszutreiben, und schmilzt es sodann zu. Durch Wägung kann man leicht die eingebrachte Menge Substanz Q sehr genau bestimmen; das entsprechende Volumen V des Röhrchens lässt sich auch ohne Schwierigkeit nach Beendigung der Versuche mittels Auswägungen mit Wasser oder Quecksilber ermitteln. $\Delta = Q/V$, welches ich in Folgendem als mittlere Dichte bezeichnen werde, wäre die Dichte der Substanz im Rohr, wenn sie dasselbe in homogener Weise ausfüllte. In der That haben wir unten

1) Avenarius, Mél. phys. et chim. 9. p. 647. 1876.

2) Nadeschdin, Exner's Rep. 23. p. 617—649. 1887.

Flüssigkeit und darüber gesättigten Dampf; die entsprechenden absoluten Dichtigkeiten mögen durch ϱ , resp. δ , bezeichnet werden:

$$\delta < \varrho < \varrho.$$

Ist \varDelta kleiner als die kritische Dichte, so wird bei fortgesetztem Erwärmern des Röhrchens Folgendes eintreten: Die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf wird ihre Stelle im Rohre ändern. Wie diese Änderungen für andere Zwecke zu verwerthen sind, werden wir in Folgendem sehen. Doch muss bei hinreichend höherer Temperatur das Flüssigkeitsniveau bei fortgesetztem Erwärmern schliesslich allmählich herabsinken. Bei einer bestimmten Temperatur t , die zu notiren ist, werden die letzten Spuren Flüssigkeit verdampfen, und das Rohr wird mit gesättigtem Dampfe von der Dichte $\delta_t = \varDelta$ gefüllt. Man erhält auf diese Weise zwei zugehörige Werthe von δ und t . Lässt man das Röhrchen sich langsam abkühlen, so kann man das Erscheinen der ersten Flüssigkeitstheilchen ebenfalls beobachten und daraus zwei weitere zugehörige Werthe von δ und t erhalten. Durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung des Versuchsröhres kann man sehr leicht und schnell sich ein reiches Zahlenmaterial verschaffen. Wiederholt man dieselben Beobachtungen für andere relative Füllungen, d. h. für andere Werthe von \varDelta , so kann man die Abhängigkeit der Dichtigkeit des gesättigten Dampfes der zu untersuchenden Flüssigkeit von der Temperatur sogar bis zum kritischen Punkte ohne Schwierigkeit ermitteln.

Diese Methode, wie die zu ihrer Controlle angestellten Versuche gezeigt haben, hat sich in der That als eine sehr leicht durchführbare erwiesen, da sie wirklich nur minimale Hülfsmittel erfordert. Die Beobachtungen gehen verhältnissmässig rasch vor sich, was bei dem Verfahren von Avenarius nach seinen eigenen Angaben¹⁾ nicht der Fall war. Ausserdem hat man keine mühsamen Kalibrirungen auszuführen und braucht zu den Versuchen nur äusserst kleine Mengen der zu untersuchenden Substanz, die man zugleich im Versuchsröhre in reinem Zustande hat, und nicht, wie bei den meisten Methoden, mit Quecksilberdampf gemischt: ein Vortheil,

1) Avenarius, *Mél. phys. et chim.* 9. p. 655. 1876.

der für hohe Temperaturen nicht zu unterschätzen ist. Das Verschwinden, resp. Wiedererscheinen der Flüssigkeit, lässt sich scharf beobachten.

Für niedrige Temperaturen ist diese Methode unzweckmässig; je höher aber die Temperatur, desto mehr gewinnt das Verfahren an Genauigkeit.

Die Hauptfehlerquelle bei solchen Beobachtungen besteht in Folgendem. Da bei hohen Temperaturen die Spannkraft der gesättigten Dämpfe der meisten Flüssigkeiten schon ziemlich beträchtlich ist, so sieht man sich gezwungen, auf dünnwandige Versuchsröhren zu verzichten; dabei ist aber zu befürchten, dass, der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases halber, bei abwechselnden Erwärmungen und Abkühlungen eine nicht unbedeutende Differenz zwischen der wirklichen Temperatur des Dampfes und der an dem Thermometer abgelesenen sich herausstellen wird; und zwar wird bei Erwärmungen die Temperatur des Dampfes niedriger, bei Abkühlungen höher, als die der äusseren Hülle. Diese Fehlerquelle, mit welcher alle Beobachtungen der kritischen Temperatur nach der gewöhnlichen optischen Methode ebenfalls behaftet sind, kann dadurch eliminiert werden, dass man die Temperatur nur äusserst langsam variiren lässt, oder, indem man die Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten in gewissen engen Grenzen variirt, diejenigen Werthe der Temperatur durch graphische Extrapolation aufsucht, die einer Nullgeschwindigkeit entsprechen, was auch vorzuziehen ist.

Eine andere Fehlerquelle könnte in der Adhäsion des Dampfes an den inneren Wänden des Versuchsrohres bestehen; indess, wie die Beobachtungen Wüllner's¹⁾ gezeigt haben, hat schon bei niedrigen Temperaturen die Adhäsion keinen merklichen Einfluss. Wollte man etwa auch diese Fehlerquelle berücksichtigen, so brauchte man nur dieselben Beobachtungen mit einem Versuchsrohr von anderem inneren Durchmesser auszuführen.

Die Ausdehnung des Glasgefäßes selber, wie klein sie auch ist, kann man ebenfalls ohne Schwierigkeit berücksichtigen.

1) Wüllner, Lehrb. d. exp. Phys. 3. p. 760. 4. Aufl. 1885.

Auf einen Umstand muss ich noch aufmerksam machen. Die Bestimmungen der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe sind wegen des möglichen Eintretens eines Verflüssigungsverzuges, auf den viele schon aufmerksam gemacht haben¹⁾, immer etwas unsicher. Dieser Verflüssigungsverzug soll bekanntlich von der Gestalt der Isotherme in der Nähe des Condensationspunktes unmittelbar abhängen. Es ist also zu erwarten, dass bei der vorher beschriebenen Methode diejenigen Dampfdichten, welche bei der Abkühlung des Versuchsrohres erhalten werden, wenn sie auch auf eine Nullabkühlungsgeschwindigkeit reducirt sind, etwas zu gross ausfallen werden.

Zur Controlle dieser Methode sind, dank der freundlichen Unterstützung des Hrn. Prof. Sokolow, in dem physikalischen Laboratorium der Universität zu Moskau Versuche mit Aetherdampf von Stud. P. Stepanoff und unter meiner unmittelbaren Anweisung ausgeführt worden, die ich hier in aller Kürze wiedergeben werde.

Der benutzte Aether war über Natrium destillirt und von Kahlbaum in Berlin bezogen.

Die Erwärmung der Versuchsrohre geschah gewöhnlich mittels einer besonderen Art des Magnus'schen Luftbades, das aus drei Kästen bestand und mit einem Rührer versehen war. Das Ganze (mit Brennern) war noch von einer Eisenblechhülle umgeben. Die Erwärmung des Luftbades sollte dabei nicht ganz von unten, sondern etwas von der Seite geschehen. Auf diese Weise konnte man eine viel gleichmässigere Temperaturvertheilung erzielen und das scheinbare Sieden der Flüssigkeit im Rohre, eine bei solchen Versuchen bekannte Erscheinung, vollständig vermeiden. Die benutzten Thermometer, von Dr. Geissler's Nachf. F. Müller in Bonn geliefert, waren in $1/5$ ° getheilt und mit einer Correctionstabelle der technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg versehen.

Es sind sechs verschiedene Röhren untersucht worden; für jedes Rohr sind mehrere Beobachtungsreihen bei ver-

1) Vgl. z. B. van der Waals, Ueber die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881; Wüllner u. Grotian, Wied. Ann. 11. p. 545—604. 1880; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 508. 1886; Blümcke, Wied. Ann. 36. p. 911. 1889, u. a. Auch Wüllner, Lehrb. der Exp. Phys. 3. p. 704—706. 785. 4. Aufl. 1885.

schiedenen Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten, die man klein zu halten versuchte, gemacht worden. Man notirte dabei die Zeit und die entsprechende Temperaturablesung. Mit diesen Daten konnte man diejenige Temperatur aufsuchen, welche einer Nullgeschwindigkeit entsprach, wobei also die Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit und Hülle gleich Null sein sollte.

Es hat sich dabei in der That erwiesen, dass auch nach allen Reductionen die Temperatur des Wiedererscheinens der Flüssigkeit etwas niedriger liegt, als die Temperatur, bei welcher die letzten Spuren Flüssigkeit verdampfen, was auch nach dem Vorhergesagten nichts Auffallendes darbietet¹⁾; doch ist der Unterschied jedenfalls klein, wie die folgenden Zahlen beweisen:

Temperatur: 118°, 139°, 163°, 174°, 195° C.

Temperaturdifferenz: 1,6°, 1,4°, 1,2°, 0,6° (?), 0° C.

Wegen der Kleinheit dieser Zahlen könnte man sich im allgemeinen mit mittleren Werthen der Temperatur begnügen. Der Fehler, den man dabei vielleicht begehen könnte, wird im allgemeinen kleiner als 1° sein.

In folgender Tabelle sind die schliesslichen Resultate dieser Beobachtungen zusammengestellt.

δ bedeutet die absolute Dichtigkeit und s das specifische Volumen des gesättigten Aetherdampfes (in Kubikcentimeter für 1 g Substanz).

Nummer des Versuchsrohres	Temperatur	δ	s
II	194,9° C.	0,1969	5,08
I	173,8° "	0,0963	10,39
III	173,4° "	0,0944	10,60
IV	163,2° "	0,0716	13,98
V	138,6° "	0,0429	23,33
VI	118,2° "	0,0278	35,99

Um diese Zahlen mit anderen Versuchsergebnissen zu vergleichen und dadurch ein Urtheil über die Genauigkeit und Zulässigkeit der Methode zu gewinnen, habe ich die folgenden

1) Vielleicht ist diese Erscheinung theilweise durch das langsame Herabrinnen der Flüssigkeit an den Gefäßwänden bedingt.

Curven aufgetragen (vgl. Taf. VI, Fig. 15). Die Abscissen stellen die Temperaturen und die Ordinaten die entsprechenden specifischen Volumina s des gesättigten Aetherdampfes dar. Die obere Curve (B) gibt die Beobachtungen Battelli's¹⁾, die untere (A) diejenigen Avenarius'²⁾ und die Curve S diejenigen Stepanoff's³⁾ wieder. Die Curve C ist nach den Angaben Clausius'⁴⁾ gezeichnet worden, der diese Zahlen nach seiner Theorie aus den Angaben Sajontschewsky's berechnet hat. Man sieht, dass die Angaben Stepanoff's im allgemeinen gut mit denjenigen Battelli's übereinstimmen, welche jedenfalls als die sorgfältigsten Beobachtungen über diesen Gegenstand zu betrachten sind.

Es möge hier noch bemerkt werden, dass die zwei Werthe von s , welche sehr nahe liegenden Temperaturen entsprechen (173,8 und 173,4), obgleich sie mit ganz verschiedenen Röhren erhalten worden sind, eine sehr gute Uebereinstimmung miteinander zeigen, wie die Curve (S) uns lehrt.

Es würde also vielleicht nicht zu gewagt sein, wenn man aus allem Vorhergesagten den Schluss ziehen würde, dass die hier beschriebene Methode, die jedenfalls leicht und schnell ausführbar ist, für hohe Temperaturen auch auf Genauigkeit Anspruch machen kann.

Ueber die Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten ist eine Frage, die eine sehr umfangreiche Literatur besitzt. Doch beschränken sich die meisten Untersuchungen auf verhältnissmäßig niedrige Temperaturen, wobei also die zu untersuchenden Flüssigkeiten unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre sich befanden. Beobachtungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen sind nur in begrenzter Anzahl vorhanden, jedenfalls, weil sie besondere experimentelle Schwierigkeiten darbieten, obgleich es andererseits nicht zu leugnen ist, dass sie für die Theorie des flüssigen Zustandes

1) Battelli, *Sulle proprietà etc.* p. 65.

2) Avenarius, *Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg.* 22. p. 378—389. 1876; *Méth. phys. et chim.* 9. p. 662. 1876.

3) Vgl. vorige Tabelle.

4) Clausius, *Wied. Ann.* 14. p. 701. 1881.

von besonderer Wichtigkeit sind. Die bedeutendsten Untersuchungen über diesen Gegenstand gehören Drion¹⁾, Hirn²⁾, Avenarius³⁾, Jouk⁴⁾, Kannegiesser und Djatschewsky⁵⁾, Grimaldi⁶⁾, R. Schiff⁷⁾ u. a. an.

Bei einigen dieser Beobachtungen war der auf der Flüssigkeit lastende Druck constant gehalten, bei den anderen war er dagegen variabel und zwar immer gleich der Spannkraft des gesättigten Dampfes der zu untersuchenden Flüssigkeit bei der zugehörigen Temperatur, was auch rationeller ist, da man dabei von jeder Willkür in der Auswahl des constanten Druckes frei ist. Die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung von Flüssigkeiten sind bei hohen Temperaturen sehr umständlich. Da aber solche Untersuchungen, wie gesagt, von besonderer Wichtigkeit sind, und ein sehr begrenztes Zahlenmaterial über diesen Gegenstand vorliegt, so möchte ich hier folgende Untersuchungsmethode vorschlagen, welche, obgleich sie nicht auf dieselbe Genauigkeit, wie die dilatometrischen Methoden, Anspruch machen kann, doch ihrer Einfachheit halber vielleicht nicht ohne Interesse und Nutzen sein wird. Sie schliesst sich der früher besprochenen Methode zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe unmittelbar an und verlangt, wie diese, nur sehr wenige Hülfsmittel, indem sie zugleich mit kleinen Substanzenmengen zu arbeiten gestattet; dazu hat sie den Vortheil, dass man dabei von graduirten Röhren mit den sie begleitenden Kalibrirungen vollständig absehen kann, was beim ersten Blick vielleicht auffällig erscheinen kann.

1) Drion, Ann. de chim. et de phys. (3) **56**. p. 5. 1859.

2) Hirn, Ann. de chim. et de phys. (4) **10**. p. 32. 1867.

3) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg. **24**. p. 525—533; Mél. phys. et chim. **10**. p. 697. 1877; Beibl. **2**. p. 211. 1878.

4) Jouk, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **13**. p. 239. 1881; Beibl. **6**. p. 86. 1882.

5) Kannegiesser u. Djatschewsky, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **16**. p. 304. 1884; Beibl. **8**. p. 808. 1884.

6) Grimaldi, Atti della R. Ac. dei Lincei (3) **8**. 1. Juni 1884; Beibl. **8**. p. 805. 1884; Atti dell'Ac. Gioenia di Catania (3) **18**. p. 1. 1885; Beibl. **10**. p. 473. 1886; Rend. della R. Ac. dei Lincei. p. 231. 1886; Beibl. **11**. p. 136. 1887.

7) R. Schiff, Chem. Ber. **18**. p. 1538. 1885; Beibl. **9**. p. 601. 1885.

Denkt man sich wie früher ein kleines Röhrchen vom Volumen V , in welchem die Menge Q der zu untersuchenden Substanz sich befindet. Die mittlere Dichte sei, wie früher:

$$(1) \quad \varDelta = \frac{Q}{V}.$$

Ein Theil der Substanz, sei es q , befindet sich in dampfförmigem Zustande und nehme das Volumen v ein. Das Volumen der eigentlichen Flüssigkeit sei v_1 . Die entsprechenden absoluten Dichtigkeiten seien, wie früher, durch δ und ϱ bezeichnet, wobei δ nach Ausführung der früher beschriebenen Beobachtungen jetzt als bekannte Function der Temperatur vorauszusetzen ist. Bezeichnet man durch ϱ_0 die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei 0° C., so ist

$$(2) \quad \varrho = \frac{\varrho_0}{\varphi(t)},$$

wo $\varphi(t)$ eine unbekannte Function der Temperatur bedeutet, die eben aufzufinden ist, und welche nichts anderes als die gesuchte thermische Ausdehnung der Flüssigkeit darstellt, und zwar für den Fall, dass dieselbe unter dem Drucke ihrer eigenen gesättigten Dämpfe sich befindet.

Von den Aenderungen des Volumens V des Versuchsröhres wollen wir zunächst absehen.¹⁾ Dann wird beim allmählichen und fortgesetzten Erwärmen im allgemeinen Folgendes eintreten: Das Flüssigkeitsvolumen wird sich allmählich vermehren ($dv_1/dt > 0$), wobei zugleich eine gewisse Menge Substanz aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand übergehen wird. Je höher die Temperatur, desto grösser wird diese verdampfende Menge. Erwärmst man die ganze Masse noch weiter, so wird diejenige Temperatur t_m , die eben zu notiren ist, eintreten, bei welcher dieses Verdampfen die thermische Ausdehnung vollständig compensirt, wobei also das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsröhre einnimmt ($dv_1/dt = 0$). Lässt man die Temperatur noch weiter steigen, so übernimmt die Verdampfung die leitende Rolle, und die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf fängt an zu sinken ($dv_1/dt < 0$). Man erhält auf diese Weise zwei zugehörige Werthe von \varDelta und t_m . Durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung des

1) Diese Aenderungen sind nicht schwer zu berücksichtigen.

Versuchsrohres in der Nähe von t_m kann man sich rasch ein ganzes System von Werthen von A und t_m verschaffen. Dabei sind dieselben Vorsichtsmaassregeln zur Elimination der Temperaturdifferenz zwischen Flüssigkeit und äusserer Hülle, die bei der Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe schon besprochen worden sind, ebenfalls zu treffen.

Wiederholt man dieselben Versuche für andere Werthe von A , so bekommt man andere t_m , was uns in den Stand setzt, den Gang der unbekannten Function $\varphi(t)$ zu bestimmen, wie es aus der Theorie dieser Versuche leicht zu erkennen ist.

Die Temperatur t_m muss in der That der folgenden Bedingung genügen:

$$(3) \quad \frac{d v_1}{d t} = 0.$$

Nun ist

$$(4) \quad v_1 = (Q - q) \frac{1}{\varrho}.$$

$$V = v_1 + v = (Q - q) \frac{1}{\varrho} + q \cdot \frac{1}{\delta}.$$

Daraus

$$Q - q = \varrho \frac{Q - V \delta}{\varrho - \delta},$$

oder wegen (1)

$$Q - q = V \varrho \frac{A - \delta}{\varrho - \delta}.$$

Setzten wir das in (4) ein, so folgt wegen (2)

$$(5) \quad v_1 = V \frac{\frac{A - \delta}{\varrho_0}}{\frac{\varrho_0}{\varphi(t)} - \delta}.$$

Die Formel (3) führt jetzt unmittelbar auf folgende Bedingungsgleichung:

$$(6) \quad \frac{\frac{d \varphi}{d t}}{\varphi(1 - \varphi)} - \frac{\frac{d \delta}{d t}}{A - \delta} = 0.$$

Hierin bedeutet φ das Verhältniss A/ϱ_0 . Diese Grösse hat zugleich einen sehr einfachen physikalischen Sinn. Da δ bei 0° im allgemeinen sehr klein ist, so bedeutet φ denjenigen Bruchtheil des ganzen Volumens V , welcher bei 0° C. von der Flüssigkeit eingenommen wird.

Wenn man die beschränkende Annahme von der Constanz von V fallen liesse, so würde man statt (6) auf eine Gleichung von der folgenden Form geführt:

$$(7) \quad \frac{d\varphi}{dt} + A_t \varphi + B_t \varphi^2 = 0,$$

wo A_t und B_t ebenfalls bekannte Functionen der Temperatur sind. Man kann aber die Aenderungen von V , da sie immer sehr klein sind, noch in einfacher Weise berücksichtigen.

Lassen wir jedoch die Gleichung (7) bei Seite und beschränken wir uns nur auf die Besprechung der Gleichung (6).

Wenn die Function φ bekannt wäre, würde Gleichung (6) uns diejenige Temperatur liefern, bei welcher für ein gegebenes Δ das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsrohre erreicht. In unserem Falle aber kennen wir aus den Beobachtungen die zugehörigen Werthe von Δ und t_m . Um daraus die thermische Ausdehnung der zu untersuchenden Flüssigkeit zu erhalten, braucht man nur für φ irgend eine von den vielen vorgeschlagenen Functionen anzunehmen, die die Ausdehnung von Flüssigkeiten darstellen sollen. Man nehme entweder eine einfache parabolische Formel mit zwei oder drei Constanten, die jedoch nur in einem bestimmten Temperaturintervall angewandt werden darf, oder noch besser, die Avenarius'sche Formel¹⁾

$$\varphi(t) = a - b \log(t_k - t),$$

wo t_k die kritische Temperatur bedeutet.

Jedes Paar zugehöriger Werthe von Δ und t_m gibt uns dabei wegen der Formel (6) eine Bedingungsgleichung, welche unmittelbar zur Bestimmung einer von den in der Ausdehnungsformel vorkommenden Constanten verwerthet werden kann. Je mehr Beobachtungen gemacht sind, desto vollständiger wird man den Gang der Function φ , d. h. die Ausdehnung der Flüssigkeit, bei hohen Temperaturen kennen.

Ich möchte noch bemerken, dass die Gleichung (6) sich unmittelbar integriren lässt. Man wird dabei auf eine Function

1) Avenarius, Bull. de l'acad. imp. des scienc. de St. Pétersbourg. 24. p. 525—533; Mél. phys. et chim. 10. p. 697. 1877; Beibl. 2. p. 211. 1878.

$$\Omega(t, \Delta) = \frac{1 - x \varphi}{\varphi} \cdot \frac{1}{\Delta - \delta}$$

geführt, deren Betrachtung einige Vortheile darbietet. Die Bedingung, dass Ω ein Minimum ist, liefert uns den zu Δ gehörigen Werth von t_m . Wird $\Omega = 0$, so heisst dies, dass das ganze Versuchsrohr mit Flüssigkeit gefüllt ist; wenn dagegen $\Omega = \infty$, so ist das Röhrchen mit gesättigtem Dampfe gefüllt. Es ist auch leicht zu erkennen, dass, damit die hier beschriebenen Beobachtungen möglich seien, Δ zwischen gewissen Grenzen liegen muss. Ich habe die Function Ω für verschiedene Δ berechnet und graphisch dargestellt, um mir eine ungefähre Vorstellung von ihrem Gange zu verschaffen; dabei benutzte ich für $\varphi(t)$ die von Avenarius für Aethyläther gegebene Formel.

Daraus ergaben sich folgende Werthe von Δ und t_m , die blos als annäherungsweise richtig zu betrachten sind und nur zur Orientirung mitgetheilt werden mögen.

($\varrho_0 = 0,736$).

x	Δ	t_m
0,22	0,162	90° C.
0,24	0,177	118° "
0,26	0,191	140° "
0,28	0,206	153° "
0,30	0,221	160° "
0,31	0,228	165° "
0,32	0,236	170° "

Man könnte wohl geneigt sein, zu glauben, dass die hier besprochene Methode nicht im Stande sei, genaue Resultate zu liefern, da die Temperatur, bei welcher das Flüssigkeitsniveau seine höchste Stelle im Versuchsrohre erreicht, sich nicht scharf beobachten lässt. Doch kann man durch einen einfachen Kunstgriff die Empfindlichkeit der Methode beliebig vergrössern; man braucht nur diejenige Stelle des Versuchsrohres, wo das Maximum zu erwarten ist, in eine Capillare auszuziehen, da man an die Gestalt des Versuchsrohres gar nicht gebunden ist.

Ich möchte zum Schlusse noch bemerken, dass dieselben Röhrchen, welche zur Bestimmung der Ausdehnung der

Flüssigkeit dienen, indem man die Temperatur noch weiter steigen lässt, nach der früher besprochenen Methode auch die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes liefern können.

Hat man den Gang der Functionen φ und δ vollständig untersucht, so kann man noch die folgende Frage lösen. Man trage die Flüssigkeits- und Dampfcurve auf ein Coordinaten- netz auf und suche nach dem Punkte, wo beide Curven sich schneiden. Man erhält daraus die kritische Temperatur und die kritische Dichte.¹⁾

Moskau, Physik. Labor. der Universität.

1) Vgl. Cailletet u. Mathias, *Journ. de phys.* (2) **6**. p. 414. 1887; Amagat, *Journ. de phys.* (3) **1**. p. 288. 1892; Mathias, *Compt. rend.* **115**. p. 35. 1892 u. a.

biter
die
ndig
Man
ten-
sich
und

887;
end.

VIII. *Ueber strahlende Energie; von B. Galitzine.*

§ 1. Einleitung.

Auf Grund der tiefgreifenden Ideen Faraday's hat Maxwell seine Theorie der Dielectrica entwickelt¹⁾, womit er durch Identificiren von electricchen und Lichtschwingungen zu dem Schluss gekommen ist²⁾, dass ein Lichtstrahl in der Richtung seiner Fortpflanzung einen gewissen Druck ausüben muss, welcher numerisch der in der Volumeneinheit enthaltenen Energie gleich ist. Eine Hälfte dieser Energie ist in electricischer, die andere in electromagnetischer Form vorhanden.

Durch eine ganz andere Betrachtungsweise, nämlich sich auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik stützend, ist Bartoli³⁾ zu demselben Schlusse gelangt. Seine Abhandlung ist höchst interessant und die Art, deren er zum Beweise der Existenz eines solchen Lichtdruckes sich bedient, insbesondere wie sie in der späteren Abhandlung Boltzmann's⁴⁾ wiedergegeben ist, jedenfalls einwurfsfrei. Doch ist sein Vorgehen bei der numerischen Berechnung dieses Druckes P meiner Ansicht nach nicht mehr zulässig. Bartoli denkt sich nämlich eine absolut reflectirende und leere Kugel, deren Radius gleich R sei. In der Mitte derselben befindet sich eine absolut schwarze Kugel von sehr kleinem Radius r . Sei Q die Menge Energie, welche auf die Flächeneinheit der äusseren Hülle in der Zeiteinheit fällt. Dann soll bei Verkleinerung des Radius R um δR , nach Bartoli die innere Kugel die Wärmemenge $q = 2Q/V \cdot 4\pi R^2 \cdot \delta R$ bekommen, wo V die Fortpflanzungs-

1) Maxwell, *Traité d'électricité et de magnétisme.* (5) 1. p. 163.
Paris 1885—1889.

2) Maxwell, l. c. 2. 495.

3) Bartoli, *Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore e sopra il radiometro di Crookes.* Firenze. Le Monnier. 1876. Auch N. Cim. (3) 15. p. 193—202. 1884; Exn. Rep. 21. p. 198—207. 1885.

4) Boltzmann, *Wied. Ann.* 22. p. 88. 1884.

geschwindigkeit des Lichtes bedeutet. $2 Q / V$ stellt dabei die in der Volumeneinheit enthaltene Energie dar. Ob dieselbe sich so einfach berechnen lässt, ist ohne weiteres nicht einleuchtend. Für den Fall eines Cylinders stellt jedenfalls das Product aus der jeden normalen Cylinderschnitt treffenden Energiemenge mit $2 / V$ nicht die in der Volumeneinheit enthaltene Energie dar, wie wir später in der That sehen werden. Schon Boltzmann¹⁾ bemerkte, dass Bartoli den Einfluss der Seitenstrahlen nicht mit berücksichtigt zu haben scheint.

Nun sagt Bartoli weiter: da die innere Kugel ihre Energie um q vermehrt hat, so muss dabei eine dieser Energie gleiche Arbeit $P \cdot 4\pi \cdot R^2 \delta R$ geleistet werden. Es folgt daraus

$$P = \frac{2 Q}{V}.$$

Dieser Schluss scheint mir nicht richtig zu sein, obgleich das Endresultat, welches man, wenn man die Sache anders behandelt, erhält, sich von der Bartoli'schen Formel nur durch einen constanten Factor unterscheidet. Unser System besteht nämlich jetzt aus der innern schwarzen Kugel und dem zwischen den beiden Kugeln vorhandenen Raum, welcher ebenfalls einen Vorrath von Energie besitzt.²⁾ Es soll bei Verkleinerung der äusseren Hülle Arbeit geleistet werden, nicht etwa weil die Energie des absolut schwarzen Körpers sich dabei vermehrt hat, — denn alles was die innere Kugel an Energie gewinnt, ist dem zwischen den beiden Kugeln liegenden Raume entzogen, — sondern weil die in dem ganzen System vorhandene Energie dabei von einer niedrigen zu einer höheren Temperatur übergeht.

Boltzmann³⁾ hat sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt. Bedeutet E die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit ausgestrahlte Wärme (Boltzmann bezeichnet sie mit $q(t)$), so findet er für den Lichtdruck P auf eine absolut reflectirende Wand den folgenden Ausdruck

1) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 35. 1884.

2) Vgl. Thomson, Compt. rend. 39. p. 529. 1854; Phil. Mag. (4) 9. p. 36. 1855.

3) Boltzmann, l. c.

$$P = \frac{\pi}{V} \left[T \int \frac{dE}{dT} dT - E \right]$$

oder

$$P = \frac{\pi}{V} \left[T \int \frac{dE}{T^2} dT \right],$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Die Integrations-constante setzt er = 0. Diese Formel gestattet, wenn man irgend ein Strahlungsgesetz annimmt, den Druck P numerisch zu berechnen. Die Herleitung der Boltzmann'schen Formel ist eine ganz strenge, obgleich ich mit dem Werth des numerischen Factors nicht einverstanden bin. Die Sache lässt sich in einfacherer Weise behandeln, wie ich in der Folge zeigen werde.

Zum Schlusse möchte ich noch auf eine Abhandlung Lebedew's¹⁾ aufmerksam machen, der eine sehr interessante Anwendung des Maxwell-Bartoli'schen Satzes gemacht hat, indem er die Abstossungskraft infolge der Strahlung mit der allgemeinen Gravitation verglichen hat.²⁾

§ 2. Herleitung der Formel für den Lichtdruck P .

Denken wir uns einen leeren Cylinder AB , von der Länge h , dessen Wände und Grundfläche B absolut reflectirend sind, und in dem B nach Art eines Stempels verschiebbar ist. A ist ein absolut schwarzer Körper, der nach A Bedarf durch eine absolut reflectirende Wand ersetzt werden kann.



Die Grösse der Grundflächen des Cylinders sei der Einfachheit wegen = 1.

Bezeichnen wir durch ϵ das Emissionsvermögen unseres schwarzen Körpers, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Flächeneinheit in einer Secunde in normaler Richtung aussendet. In einer Richtung, die den Winkel φ mit der Normale zu der Fläche bildet, wird das Emissionsvermögen kleiner und zwar = $\epsilon \cos \varphi$. Um die ganze von der Flächeinheit in

1) Lebedew, Wied. Ann. 45. p. 292. 1892.

2) Vgl. auch Koliáček, Wied. Ann. 39. p. 254. 1890.

der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge E zu bekommen, brauchen wir nur folgendes Integral zu bilden¹⁾:

$$(1) \quad E = 2 \pi \epsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \varphi \sin \varphi d\varphi = \pi \epsilon,$$

ϵ , ebenso wie E , sind dabei nur Functionen der absoluten Temperatur T .²⁾

Berechnen wir jetzt die Energiemenge „ e “ in der Volumeneinheit unseres Cylinders, wenn die schwarze Fläche A die Temperatur T hat. Denken wir uns zuerst den Cylinder als unbegrenzt nach rechts, und bedeute e' die in diesem Falle in der Volumeneinheit enthaltene Energiemenge.

Es ist offenbar

$$(2) \quad e = 2 e'.$$

Würde unsere Fläche die ganze Energiemenge E in normaler Richtung aussenden, so hätte man

$$e' = \frac{E}{V}$$

oder

$$e = \frac{2 E}{V}.$$

In der That aber wird die Wärmemenge $2 \pi \epsilon \sin \varphi \cos \varphi d\varphi$ unter einem Winkel, der zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegt, ausgestrahlt. Die Geschwindigkeit V_φ , mit welcher diese Energie sich parallel der Cylinderaxe fortpflanzt, ist den Reflexionsgesetzen zufolge, gleich $V \cos \varphi$. Die Energiemenge in der Volumeneinheit wird also grösser sein, und zwar ist beim Eintreten des Beharrungszustandes

$$e' = 2 \pi \epsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \varphi \cos \varphi}{V_\varphi} d\varphi = 2 \pi \epsilon \frac{1}{V} = \frac{2 E}{V}$$

oder wegen (2)

$$(3) \quad e = \frac{4 E}{V},$$

e ist ebenfalls nur eine Function von T (Kirchhoff). E be-

1) Vgl. z. B. Wüllner, Lehrb. der Exp.-Phys. 3. p. 238. 4. Aufl. 1885.

2) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. 109. p. 275. 1860.

deutet die Energiemenge, die durch jeden Cylinderschnitt in der Zeiteinheit in einer Richtung hindurchgeht. Um nun die in der Volumeneinheit enthaltene Energie zu bekommen, muss man, wie man sieht, dieselbe nicht etwa mit $2/V$, sondern mit $4/V$ multipliciren. (Vgl. Einleitung.)

Sei P der auf die Grundfläche B ausgeübte Druck, so ist

$$P = T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT - e.$$

Erster Beweis.

Liege der Stempel B unmittelbar bei A an, und behalte A zunächst die constante Temperatur T . Man bewege dann den Stempel B äusserst langsam um die Strecke h . Die dem System zugeführte Wärme, wenn A etc. eine verschwindende Masse besitzt, sei Q .

$$Q = e h + Ph.$$

Alle auf Wärme sich beziehenden Grössen sind in mechanischen Einheiten ausgedrückt.

Bringe man jetzt A allmählich auf die Temperatur 0, so wird alle Energie aus dem Cylinder auf andere Körper übergehen. Ist das geschehen, so schiebe man B ohne Arbeitsleistung zu A wieder zurück. Der Vorgang ist umkehrbar, und da A eine verschwindende Masse besitzt, so liefert uns der zweite Hauptsatz die folgende Gleichung:

$$(4) \quad \frac{Q}{T} = \int_0^T \frac{dQ}{dT}$$

$$\frac{e + P}{T} \cdot h = \int_0^T \frac{h}{T} \frac{de}{dT} dT$$

oder

$$(5) \quad P = T \int_0^T \frac{de}{dT} dT - e,$$

was zu beweisen war.

Diese Formel unterscheidet sich jedoch durch einen constanten Factor von der Boltzmann'schen. Es wäre nämlich, wenn man e durch seinen Werth aus (3) ersetze,

$$(6) \quad P = \frac{4}{V} \left[T \int_0^T \frac{1}{T} \cdot \frac{dE}{dT} dT - E \right].$$

Nach Boltzmann dagegen

$$(6') \quad P = \frac{\pi}{V} \left[T \int \frac{1}{T} \frac{dE}{dT} dT - E \right]$$

Zweiter Beweis.

Sei B schon um die Strecke h verschoben, und befindet sich A bei der Temperatur T . Nehmen wir als unabhängige Variablen T und h .

Es fragt sich nun, wie viel Wärme dQ man dem System zuführen muss, wenn T sich um dT und h um dh vermehrt. Die geleistete Arbeit ist dabei Pdh . Es ist

$$dQ = d(h e) + P dh$$

oder

$$dQ = (e + P) dh + h \frac{de}{dT} dT.$$

Die Vermehrung der Entropie dS wird also

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{e + P}{T} dh + \frac{h}{T} \frac{de}{dT} dT.$$

Hieraus, aus dem zweiten Hauptsatze, nach dem dS ein vollständiges Differential sein soll, und da e nur eine Function von T ist, folgt

$$(7) \quad \frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{e}{T}.$$

Diese Gleichung ist eine unmittelbare Folge der Gleichung (4), aus welcher sie durch Differentiation entsteht. Integriert man Gleichung (7), so findet man

$$P = T \left[C + \int_0^T \frac{e}{T^2} dT \right]$$

oder

$$(8) \quad P = T \left[C_1 + \int_0^T \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT \right] - e.$$

Um diese Formel in Einklang mit Formel (5) zu bringen, braucht man nur die Constante $C_1 = 0$ zu setzen, was auch vollständig zulässig erscheint. Wir werden in der That später sehen, dass P proportional zu e ist. Ist dann e für ∞ kleine T proportional irgend einer Potenz von T ($e = A T^n$), so ist die Annahme $C_1 = 0$ offenbar gleichbedeutend mit der Bedingung $n > 1$.

Dritter Beweis. Dieser Beweis beruht auf der Betrachtung eines complicirteren Kreisprocesses, welcher sich von dem Boltzmann'schen principiell nicht unterscheidet. Ich habe nur eine kleine Aenderung angebracht und weitere Schlüsse aus der Gleichung, welche den ersten Hauptsatz der Thermodynamik darstellt, gezogen.

Sei der Stempel B bei A . Bewege sich jetzt B um die Strecke h_1 , während die Temperatur von A immer gleich T_1 gehalten wird. Die verbrauchte Wärme sei Q_1 . Dann ist, wie im ersten Falle

$$Q_1 = e_1 h_1 + P_1 h_1,$$

e_1 und P_1 bedeuten die in der Volumeneinheit enthaltene Energie und den Licht- resp. Wärmedruck bei der Temperatur T_1 .

Ersetze man jetzt A durch eine absolut reflectirende Wand, und bewege man den Stempel B noch weiter bis zur Entfernung h_2 . Es wird dabei immer eine gewisse Arbeit τ geleistet; da aber der Vorgang ein adiabatischer ist, so muss die Temperatur allmählich von T_1 auf T_2 sinken.

$$(9) \quad \tau = \int_{h_1}^{h_2} P dh.$$

Das Princip der Erhaltung der Energie gibt uns:

$$(10) \quad e_1 h_1 - e_2 h_2 = \int_{h_1}^{h_2} P dh,$$

oder für eine ∞ kleine Verschiebung

$$(10') \quad - d(eh) = P dh.$$

Ist das geschehen, so kann man: 1. entweder die reflectirende Wand A durch einen absolut schwarzen Körper ersetzen, ihn auf die Temperatur 0 allmählich bringen und dann

den Stempel B ohne Arbeitsleistung zu A zurückziehen, oder 2. den schwarzen Körper bei der constanten Temperatur T_2 halten und dann den Stempel B unter dem constanten Druck P_2 zu A zurückbringen (Vorgang von Boltzmann). Der letzte Process besteht in der Erwärmung von A auf T_1 ; wir setzen aber seine Masse als verschwindend klein voraus. In beiden Fällen ist der Kreisprocess umkehrbar. Der zweite Hauptsatz liefert uns also, noch mit Rücksicht auf Formel (4), das folgende Gleichungssystem:

$$(11) \quad \frac{e_1 + P_1}{T_1} h_1 = h_1 \int_0^{T_1} \frac{d e}{T} d T = \frac{e_2 + P_2}{T_2} h_2 = h_2 \int_0^{T_2} \frac{d e}{T} d T.$$

Es folgt daraus

$$\frac{e_2 + P_2}{T_2} \cdot h_2 - \frac{e_1 + P_1}{T_1} h_1 = 0$$

oder

$$d \left(\frac{e + P}{T} \cdot h \right) = 0$$

$$d(eh) + Pdh + h dP - \frac{h}{T}(e + P) dT = 0,$$

oder wegen (10')

$$\frac{dP}{dT} - \frac{P}{T} = \frac{e}{T}.$$

Wie kehren auf diese Weise zur Gleichung (7) zurück.

Gleichung (10') setzt uns in den Stand, die Beziehung zwischen T und h für adiabatische Vorgänge aufzufinden.

Da e und folglich auch P nur Functionen von T sind, so folgt aus (10')

$$(12) \quad h \frac{dT}{dh} = - \frac{e + P}{\frac{d e}{dT}}$$

oder wegen (7)

$$(13) \quad h \frac{dT}{dh} = - T \frac{\frac{dP}{dT}}{\frac{d e}{dT}}.$$

Man erhält diese Formel auch durch Vergleichung der zwei Integrale in Gleichung (11).

Es ist nämlich

$$d \left\{ h \int_0^T \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT \right\} = 0$$

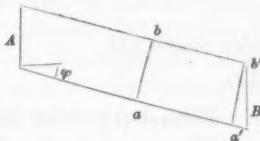
$$dh \int_0^T \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT + h \frac{1}{T} \frac{de}{dT} dT = 0$$

oder

$$h \frac{dT}{dh} = - \frac{e + P}{\frac{de}{dT}}.$$

Um die Ausdrücke (5) und (13) näher verwerthen zu können, müsste man die Abhängigkeit des Strahlungsvermögens von der absoluten Temperatur kennen. Könnte man aber auf irgend welche Weise eine directe Beziehung zwischen P und e auffinden, so könnte man durch Integration der Gleichung (7) das unbekannte Strahlungsgesetz unmittelbar ermitteln. Das Bartoli'sche Verfahren halte ich, wie früher gesagt, für unzulässig. Eine Beziehung zwischen P und e auf rein mechanischem Wege aufzufinden ist mir nicht gelungen. Freilich hat auch Maxwell nach seinem eigenen Zugeständniss¹⁾ es nicht so weit bringen können. Die gesuchte Beziehung lässt sich jedoch auf Grund der Principien der electromagnetischen Lichttheorie aufstellen, und zwar durch eine einfache Anwendung der Grundanschauungen Maxwell's auf unseren Fall, wie es zuerst Boltzmann gezeigt hat.²⁾ Ich möchte die Boltzmann'sche Beziehung nur ein wenig anders begründen.

Wir wissen, dass ein Lichtstrahl in der Richtung seiner Fortpflanzung einen gewissen Druck ausübt, der numerisch der in der Volumeneinheit enthaltenen Energie gleich ist. Wird der Strahl vollständig reflectirt, so ist der Druck zweimal so gross. Sei allgemeiner s die Grösse der strahlenden Fläche A . Betrachten wir diejenigen Strahlen, welche unter dem Winkel φ



1) Maxwell, Traité d'électricité et de magnétisme 1. p. 174. 1885.

2) Boltzmann, Wied. Ann. 22. p. 291. 1884.

ausgesandt werden. Den Gesetzen der Reflexion zufolge werden sie unter demselben Winkel die andere Grundfläche B unseres *geraden* Cylinders treffen, was auf der Figur schematisch dargestellt ist. Die Menge der unter dem Winkel φ ausgestrahlten Energie ist gleich

$$dE = 2\pi \epsilon \sin \varphi \cos \varphi d\varphi \dots$$

Wir können uns denken, dass alle diese Strahlen dieselbe Richtung haben. Sie üben auf „ ab “ oder auf „ $a'b'$ “, welche senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung stehen, einen gewissen Druck dp' aus, welcher gleich $dE/ab \cdot V$ sein soll.

Da $ab = s \cos \varphi$ ist, so folgt

$$dp' = \frac{2\pi \epsilon}{V} \sin \varphi d\varphi.$$

Jedem Flächenelement von $a'b'$ entspricht ein Flächenelement von B , welches um $1/\cos \varphi$ grösser ist. Deshalb ist die Kraft, welche auf die Flächeneinheit von B wirkt, um $\cos \varphi$ mal kleiner als dp' . Ausserdem bildet diese Kraft den Winkel φ mit der Normale zu B . Es folgt daraus, dass der auf B ausgeübte Druck

$$dp = dp' \cos^2 \varphi$$

ist. Ist B eine absolut reflectirende Wand, so muss man, um den ganzen Druck zu erhalten, den vorigen Ausdruck mit 2 multipliciren und über alle Werthe von φ , von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \pi/2$, integrieren.

$$P = 2 \frac{2\pi \epsilon}{V} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \varphi \cdot \sin \varphi d\varphi,$$

oder wegen (3)

$$(14) \quad P = \frac{1}{3} e.$$

Formel (14) stellt die gesuchte Beziehung dar.

Wir sehen in der That, dass P zu e proportional ist. Ersetzen wir mittels (14) P durch e in Formel (7), so folgt mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (3)

$$\frac{ds}{dT} = \frac{4s}{T}$$

oder

$$(15) \quad s = A T^4.$$

Das ist nichts anderes als das Stefan'sche Strahlungsgesetz¹⁾, welches sich also aus den Principien der Thermodynamik und aus der electromagneticischen Lichttheorie unmittelbar ableiten lässt, wie es Boltzmann zuerst gezeigt hat.

Wir haben ebenfalls

$$(16) \quad P = C T^4.$$

Von dieser Gleichung werden wir später Gebrauch machen.

Die Formel (14) gibt uns jetzt die Möglichkeit, die Beziehung zwischen h und T näher festzustellen. Es folgt aus (13)

$$h \frac{dT}{dh} = - \frac{T}{3}$$

oder

$$(17) \quad T = C_1 \frac{1}{\sqrt[3]{h}}.$$

C_1 bestimmt sich aus den Anfangsbedingungen der Aufgabe.

Wir sehen also, dass bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen, wie die früher betrachteten, die Temperatur sich in umgekehrtem Verhältniss zur cubischen Wurzel aus dem Volumen ändert.

§ 3. Die Bedeutung der absoluten Temperatur.

Die in der Volumeneinheit unseres bestrahlten Cylinders enthaltene Energie hängt unmittelbar von der Gesamtheit aller von der absolut schwarzen Fläche bei der Temperatur T ausgesandten electricischen Schwingungen ab, die man jedoch nicht durch ihre Wellenlänge, welche, je nach der Natur des äusseren Mediums, eine veränderliche Grösse ist, sondern durch ihre Periode oder Anzahl in einer Secunde n characterisiren muss. Ist $T = 0$, so ist $n = 0$ anzunehmen. Fängt aber T an zu wachsen, so kommen immer neue Schwingungen hinzu. Jeder Temperatur entspricht dabei eine maximale Schwingung n_{\max} , welche der absolut schwarze Körper bei der gegebenen Temperatur auszusenden noch im Stande ist. n_{\max} ist offenbar eine Function von T .

$$(18) \quad n_m = \omega(T).$$

Denken wir uns nur einen Strahl vorhanden. (Die gesammte in der Volumeneinheit enthaltene Energie ergibt sich

1) Stefan, Wien. Ber. 79. p. 423. 1879.

leicht durch Integration nach φ). Gehe man von der Betrachtung der allgemeinen Gleichungen für das electromagnetische Feld aus, so muss die in einem Punkte wirkende electrische Kraft F_n , welche einer bestimmten Schwingungszahl entspricht, eine periodische Function der Zeit sein. Sei die entsprechende Amplitude a_n . Hätte man eine constante Kraft, so wäre die in der Volumeneinheit enthaltene Energie

$$(19) \quad w = \frac{1}{8\pi} k F^2,$$

wo k die Dielectricitätsconstante des äusseren Mediums bedeutet.

In unserem Falle ist aber F variabel. Jedem F_n entspricht dabei eine besondere Dielectricitätsconstante k_n , doch ist die in der Volumeneinheit enthaltene Energie für diese besonderen Schwingungen offenbar proportional zu a_n^2 . Da k für alle Schwingungen im Vacuum gleich 1 zu setzen ist, so ergibt sich die ganze in der Volumeneinheit enthaltene Energie e , als eine Summe von der folgenden Form:

$$e = \text{const. } \Sigma a_n^2,$$

wo n auf alle diejenigen Schwingungen, welche unser Körper bei der Temperatur T auszusenden vermag, auszudehnen ist. a_n^2 ist eine Function von T und n .

$$(20) \quad a_n^2 = f(T, n).$$

Die Function f hängt unmittelbar von der Vertheilung der Energie im normalen Spectrum ab, wo ich unter Spectrum die Gesammtheit aller Schwingungen verstehe.

Ist die Energie in continuirlicher Weise im Spectrum vertheilt, so verwandelt sich das vorige Summationszeichen in ein Integralzeichen.

Bedeutet $\varphi(n) dn$ die Wahrscheinlichkeit, solche Strahlen zu treffen, deren Schwingungszahl zwischen n und $n + dn$ liegt, so folgt:

$$(21) \quad e = \text{const. } \int_0^{\infty} f(n, T) \cdot \varphi(n) dn.$$

Für einen absolut schwarzen Körper, der also keine selective Absorption besitzt, ist $\varphi(n)$ wohl constant zu

setzen. Lassen wir jedoch Gleichung (21) in ihrer allgemeinen Form.

Es folgt hieraus wegen (15), (1) und (3)

$$(22) \quad T^4 = \text{const.} \int_0^{\omega(T)} f(n, T) \varphi(n) dn.$$

Der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck ist eine Grösse, welche dem Quadrate der entsprechenden electrischen Verschiebung (electrical displacement) proportional ist.

Wir erhalten also das folgende Resultat. Die absolute Temperatur hängt unmittelbar von der Gesamtheit aller electrischen Verschiebungen ab, und zwar ist die vierte Potenz der absoluten Temperatur der Summe der Quadrate aller electrischen Verschiebungen¹⁾ direct proportional.

Gleichung (22) gestattet noch eine andere Aufgabe zu formuliren. Differentirt man sie nach T , so folgt

$$T^3 = \text{const.} \left[\int_0^{\omega_m = \omega(T)} \frac{\partial f(n, T)}{\partial T} \varphi(n) dn + f(n_m, T) \varphi(n_m) \frac{d\omega}{dT} \right].$$

Ist die Function f bekannt, d. h. kennt man vollständig die Vertheilung der Energie im Spectrum, so wird man auf eine Gleichung von der Form

$$\frac{d\omega}{dT} = F(\omega, T)$$

geführt, woraus man die unbekannte Function ω ermitteln kann.

Die umgekehrte Aufgabe lässt sich leider nicht lösen, d. h. die Kenntniss der Function ω belehrt uns nicht über die Vertheilung der Energie im Spectrum, da $\partial f(n, T) / \partial T$ nicht gleich Null gesetzt werden darf.²⁾

1) Für Vacuum gerechnet.

2) Vgl. über diesen Gegenstand die folgende Literatur. Draper, Phil. Mag. (3) **30**. p. 345. 1847; Knoblauch, Pogg. Ann. **70**. p. 205 u. 337. 1847; Jaques, Inaug.-Diss. John's Hopkins Univ. Baltimore, Press. J. Wilson and Son. 1879; Beibl. **3**. p. 865. 1879; Stefan, Wiener Ber. **79**. p. 423. 1879; Crova, Ann. de chim. et de phys. (5) **19** p. 472—550. 1880; Langley, Compt. rend. **92**. p. 701. 1881; **93**. p. 140. 1881, und spätere Abhandlungen: Desains, Compt. rend. **94**. p. 1144.

§ 4. Abhängigkeit des Strahlungsvermögens von dem umgebenden Medium.

Setzen wir jetzt voraus, dass unser bestrahlter Cylinder irgend einen diathermanen Körper enthält, dessen Dielectricitätskonstante für die betreffenden Schwingungen gleich k_n sei. Da die Temperatur dieselbe ist, so haben wir auch jetzt dieselben Schwingungen wie im vorigen Falle, nämlich von $n = 0$ bis $n_m = \omega(T)$.

Gleichung (19) lehrt uns, dass die durch jeden Querschnitt des Cylinders hindurchgehende Energie für jede besondere Strahlenart um k_n mal grösser wird, indem das äussere Medium ebenfalls an dem Schwingungszustande theilnimmt. Da ausserdem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V_n jeder Gattung von Strahlen kleiner ist als im Vacuum, so wird für jede Strahlenart die in der Volumeneinheit vorhandene Energie um $k_n V / V_n$ mal grösser. Bedeutet e_k die totale in der Volumeneinheit enthaltene Energie, so folgt, wie im § 3, dass

$$(23) \quad e_k = \text{const.} \int_0^{n_m} k_n \frac{V}{V_n} f(n, T) q(n) d n,$$

Die Constante behält dabei denselben Werth wie in der Gleichung (21), welche also nur als ein specieller Fall dieser allgemeinen Gleichung (23) zu betrachten ist.

1882; **95.** p. 433. 1882; **97.** p. 689 u. 732. 1883; Lecher, Wied. Ann. **17.** p. 477. 1882; Christiansen, Wied. Ann. **19.** p. 267. 1883; Schleiermacher, Wied. Ann. **26.** p. 287. 1885; Bottomley, Beibl. **10.** p. 569. 1886; H. Weber, Wied. Ann. **32.** p. 256. 1887; Mathem.-naturw. Mittb. aus den Sitzungsber. d. Berl. Akad. **39.** p. 933 u. 565. 1888; Beibl. **14.** p. 897. 1890; Kövesligethy, Wied. Ann. **32.** p. 699. 1887; Astr. Nachr. Nr. 2805. p. 329. 1887; Abh. der ungar. Akad. der Wiss. **12.** Nr. 11; Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn. **4.** p. 9. 1887; **5.** p. 20. 1887; **7.** p. 24. 1889; Beibl. **12.** p. 346. 1888; **14.** p. 116. 1890; W. Michelson, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (4) **19.** p. 79. 1887; (6) **21.** p. 87. 1889; Journ. de phys. (2) **6.** p. 467. 1887; Beibl. **14.** p. 277. 1890; Emden, Wied. Ann. **36.** p. 214. 1889; Graetz, Wied. Ann. **36.** p. 857. 1889; Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27.** p. 460. 1889; Ferrel, Sill. Journ. (3) **39.** p. 137. 1890; Beibl. **14.** p. 981. 1890; Edler, Wied. Ann. **40.** p. 531. 1890; Violle, Compt. rend. **114.** p. 734. 1892; Journ. de phys. (3) **1.** p. 298. 1892 u. a.

Sieht man von der Dispersion der verschiedenen Strahlen ab, so kann man statt k_n und V_n mittlere Werthe k und V_k einsetzen. Es folgt also

$$e_k = k \frac{V}{V_k} \cdot e,$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (3)

$$\frac{4\pi e_k}{V_k} = k \frac{V}{V_k} e = k \frac{4\pi \varepsilon}{V_k}.$$

Daraus

$$\varepsilon_k = k \varepsilon.$$

Das ist nichts anderes, als das Clausius'sche Emissionsgesetz¹⁾, da man nach der electromagnetischen Lichttheorie vollständig berechtigt ist, wenn man, wie hier, von der Dispersion absieht, die Dielectricitätsconstante mit dem Quadrate des mittleren Brechungsexponenten zu identificiren.

Das Clausius'sche Emissionsgesetz erscheint also als eine nothwendige Folge der Grundanschauungen Maxwell's.

§ 5. Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Die früher angestellten Betrachtungen über die Bestrahlung eines Cylinders gestatten die innere Bedeutung des zweiten Hauptsatzes näher zu erkennen. Wir sind bei der Anführung des dritten Beweises für die Lichtdruckformel auf die Gleichung (10') gekommen. Der Vorgang war dabei ein adiabatischer, und er bestand darin, dass ein neuer Raum, oder sagen wir ein neues Volumen Lichtäthers dh die Energiemenge

$$dq = e dh$$

erhalten hat.

Diese Uebertragung von Energie auf eine neue Aethermasse ist, wie wir sehen, von einer gewissen Arbeitsleistung Pdh begleitet. Es sind zwei correlative Phänomene, wobei für ∞ kleine Verschiebungen nur $1/3$ der übertragenen Wärmemenge zur äusseren Arbeitsleistung verwendet werden kann.

Es ist in der That wegen (14)

$$\frac{dr}{dq} = \frac{1}{3}.$$

1) Vgl. Clausius, Die mechan. Theorie der Wärme. 1. p. 335. Braunschweig 1887; auch Bartoli, N. Cim. (3) 6. p. 265—276. 1880; Beibl. 4. p. 889. 1880.

Die früher aufgestellten Gleichungen gestatten dasselbe Verhältniss für endliche adiabatische Verschiebungen zu berechnen. Es stellt sich dabei heraus, dass dieses Verhältniss nur Function der Anfangs- und Endtemperatur ist.

Aus derselben Gleichung (10) geht hervor, dass, wenn wir eine gewisse Energiemenge auf eine kleinere Aethermasse concentriren wollen, dies nur unter Verwendung äusserer Arbeit geschehen kann, wobei der erste Hauptsatz fortwährend seine Gültigkeit behält. Hierin ist die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes näher zu erkennen.

Aus den Gleichungen (10) und (9) finden wir für eine endliche Verschiebung

$$(24) \quad e_1 h_1 - e_2 h_2 = \tau = U_1 - U_2.$$

U_1 und U_2 bedeuten die Energiemenge im Cylinder am Anfang und Ende des Vorganges.

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (14), (16) und (17) folgt, dass

$$(25) \quad e h = 3 C C_1^3 T.$$

Setzen wir dies in (24) ein und bemerken dabei, dass $3 C C_1^3$ aus der Anfangsbedingung sich bestimmen lässt, so folgt

$$\tau = \frac{U_1}{T_1} (T_1 - T_2).$$

Die verwendbare Arbeit ist also dem Temperaturgefälle direct proportional (zweiter Hauptsatz). Nur für den Fall, dass $T_2 = 0$ ist, d. h. für den Fall, dass die gegebene Energiemenge U_1 sich auf eine ∞ grosse Aethermasse vertheilt (da wegen (17) nur für $h = \infty$, $T = 0$ ist), kann der ganze Vorrath von Energie in äussere Arbeit verwandelt werden.

Vergleichen wir noch zum Schlusse die vorhandenen Energiemengen am Anfang und Ende eines adiabatischen und umkehrbaren Vorganges miteinander. Es ist

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{e_1 h_1}{e_2 h_2},$$

oder wegen (25) und (17)

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{\frac{1}{\sqrt[3]{h_1}}}{\frac{1}{\sqrt[3]{h_2}}}.$$

Da \hbar das Volumen v des Aethers, auf welche die gegebene Energiemenge vertheilt ist, darstellt, so lässt sich diese Gleichung in folgender Weise schreiben:

$$U\sqrt[3]{v} = \text{const.}$$

Das ist ein Satz, der wahrscheinlich noch weitere Verallgemeinerungen gestattet. Er sagt aus, dass bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen der Vorrath an disponibler Energie der kubischen Wurzel aus dem Volumen, über welchem diese Energie vertheilt ist, umgekehrt proportional ist.

Es ist hier von der absoluten Temperatur gar nicht mehr die Rede, doch spricht dieser Satz eigentlich dasselbe aus, wie der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

§ 6. Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Bartoli'sche Verfahren ist nicht in allen seinen Einzelheiten zulässig.

2. Die Anwendung beider Hauptsätze der Thermodynamik gestatten den Lichtdruck, sowie auch die Temperaturänderungen bei adiabatischen und umkehrbaren Vorgängen zu berechnen. (Boltzmann.)

3. Die vierte Potenz der absoluten Temperatur ist der Summe der Quadrate aller electrischen Verschiebungen direct proportional.

4. Das Clausius'sche Emissionsgesetz ist eine unmittelbare Folge der Grundanschauungen Maxwell's.

5. Die Uebertragung von Energie auf neue Aethermassen ist bei umkehrbaren Vorgängen von Arbeitsleistung begleitet.

6. Bei umkehrbaren und adiabatischen Vorgängen ist der Vorrath an disponibler Energie der Kubikwurzel aus der Aethermasse, über welche diese Energie vertheilt ist, umgekehrt proportional.

IX. *Notiz über Wasserfallelectricität; von J. Elster und H. Geitel.*

Anknüpfend an die kürzlich in diesen Annalen erschienene Abhandlung von Hrn. Lenard: „Ueber die Electricität der Wasserfälle“¹⁾ theilen wir im Folgenden einige Beobachtungen mit, die wir in den beiden letzten Jahren an Wasserfällen der Alpen angestellt haben, und durch welche das interessante Ergebniss der genannten Untersuchung, dass nämlich für die Electricitätserregung durch fallendes Wasser das positive Potentialgefälle über der Erdoberfläche nicht wesentlich ist, durchaus bestätigt wird.

Durch electroskopische Beobachtungen in der Kitzlochklamm bei Rauris im Juli vorigen Jahres, die uns, wie Hrn. Lenard, die starke Electricitätsentwicklung in dieser von dem electrischen Kraftfelde der Erde nahezu abgeschlossenen Schlucht zeigten, waren in uns Zweifel an der Richtigkeit der bis dahin auch von uns angenommenen Anschauung rege geworden, dass die Wasserfallelectricität wesentlich als Folge der normalen Electrisirung der Erdoberfläche aufzufassen sei. Immerhin schienen uns diese Beobachtungen an einem Wasserlaufe, der in seinem oberen Theile als in electrischer Beziehung nicht ausreichend geschützt betrachtet werden könnte, wegen der Möglichkeit einer Convection der electrischen Massen von den höher gelegenen Stufen des Falles zu den tieferen nicht unbedingt gegen jene Annahme entscheidend zu sein. Versuche an künstlichen Tropfenfällen (von Brunnenwasser) hatten zu keinem sicheren Resultate geführt. Zur weiteren Klärung der Frage nahmen wir daher für den Juli dieses Jahres die Untersuchung der electrischen Eigenschaften *vollständig unterirdisch* fliessender Wasserläufe in Aussicht. Wir wählten dazu die Fälle der Reka in den Höhlen von St. Canzian bei Triest.

1) Lenard, Wied. Ann. **46.** p. 584. 1892.

Von den inzwischen abgeschlossenen entscheidenden Versuchen des Hrn. Lenard erhielten wir durch freundliche Mittheilung schon vor unserer Reise nach dort Kunde. Hiernach war eine negative Electrisirung auch der Höhlenluft in der Nähe schäumender Wasserstürze zu erwarten. Wir möchten die hierauf bezüglichen Wahrnehmungen kurz angeben.

Am 15. Juli d. J. fanden wir zunächst vor dem Eintritte der Reka in die Höhlen an dem sogenannten Oblasserfalle (am Grunde der 160 m tiefen Doline) die bekannte Entwicklung negativer Electricität. In den ersten domartig erweiterten Parthien der Höhle (dem Svettinadom), in der Höhe von einigen Metern über dem ruhig verlaufenden Flusse, ergab sich dagegen *keine* am Exner'schen Electroskop wahrnehmbare Spannung. Wir schliessen daraus, dass keine irgend in Betracht kommende Convection der aussen angesammelten electricischen Massen (etwa durch Aspiration der Luft durch die Strömung des Flusses) erfolgte. An dem stark spritzenden sechsten Wasserfalle (200 m vom Eingange entfernt) erhielten wir nun unmittelbar über der Reka, wie im Freien, wiederum hohe negative Luftelectricität, zu deren Messung das Electroskop nicht ausreichte. Zum Vergleich beobachteten wir nochmals an dem viel weniger bewegten achtten Falle und fanden hier entsprechend weit kleinere Divergenzen. Bemerkenswerth ist noch, dass diese deutlichen Anzeichen von Electricitätserregung constatirt wurden, obgleich das Wasser der Reka, an sich wegen der Beschaffenheit des Flussbettes jedenfalls kalkhaltig, an diesem Tage noch durch einen vorhergegangen Gewitterregen stark getrübt war.

Es kann somit kein Zweifel sein, dass auch ganz ausserhalb des Wirkungsbereiches des oberirdischen Potentialgefälles liegende Wasserfälle in der Luft ihrer Umgebung negative Electricität verbreiten.

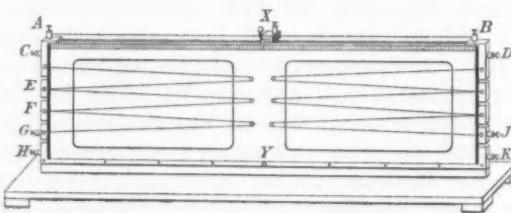
Wolfenbüttel, im August 1892:

X. Apparat zur Demonstration der Wheatstone'schen Brückenanordnung; von A. Oberbeck.

Bei dem Elementarunterricht in der Physik, sowie bei Experimentalvorlesungen leitet man gern die vorzuführenden Hauptgesetze aus Versuchen ab und lässt dann erst den Beweis durch Rechnung folgen.

Dementsprechend dient der hier zu beschreibende Apparat dazu:

1. Das Fundamentalgesetz der Wheatstone'schen Brücke aus einfachen und anschaulichen Versuchen zu folgern,



2. Messungen mit einer für die Vorlesung hinreichenden und wohl noch darüber hinausgehenden Genauigkeit auszuführen.

Derselbe ist so construirt, dass alle zu der eigentlichen Stromverzweigung gehörenden Theile (also mit Ausnahme der Kette und des Galvanometers) an einem verticalen Brett angebracht sind, sodass dieselben auch aus grösserer Entfernung sofort deutlich übersehen werden können. Auf der oberen Kante des Brettes ist zwischen den Klemmschrauben *A* und *B* der Messdraht (von 1 m Länge) ausgespannt (vgl. Figur). In einer Vertiefung der Kante verschiebt sich der Contact *X*, an welchem der Galvanometerdraht befestigt ist. Ein einarmiger Hebel drückt den Draht gegen eine Schneide. Die Stellung derselben kann durch einen Zeiger an einer vorn angebrachten, gröberen Theilung abgelesen werden, während ein zweiter Zeiger dem Experimentirenden gestattet, eine genaue Ablesung

an einer hinten befindlichen Millimeterscala vorzunehmen. Von *C* und *D* gehen auf beiden Seiten im Zickzack verlaufende Neusilberdrähte, jeder von ungefähr drei Meter Länge aus. Der Draht auf der linken Seite führt zu den Messingklötzen *E*, *F*, *G*. Dieselben, sowie alle übrigen Messingtheile, sitzen auf einer isolirenden Unterlage von Hartgummi. Wie bei den Widerstandskästen kann man die Klötze durch einen Stöpsel leitend verbinden und hierdurch das dazwischen liegende Drahtstück ausschalten. Die Anordnung des anderen Drahtes ist genau dieselbe. Die Klötze *G* und *H*, sowie *J* und *K* sind mit Klemmschrauben versehen. *H* und *K* sind durch einen breiten und dicken Streifen von Messingblech verbunden. In der Mitte desselben sitzt die Klemmschraube *Y*, von welcher die zweite Zuleitung zum Galvanometer geht. Als solches wurde gewöhnlich ein Beetz'sches Vorlesungsgalvanometer benutzt. Die Kette wird zunächst mit den Punkten *C* und *D* verbunden.

Man kann nun die folgenden Versuche anstellen:

1. Die Stöpsel zwischen *G* und *H* und zwischen *J* und *K* sind eingesetzt; die übrigen fehlen. Da jetzt auf beiden Seiten gleiche Widerstände sich befinden, so muss bei Stromlosigkeit des Galvanometers Contact *X* in der Mitte stehen. Bei Einsetzen des Stöpsels zwischen *C* und *E* hat man das Widerstandsverhältniss $1: \frac{2}{3}$. Dementsprechend muss der Contact *X* verschoben werden. Durch weitere geeignete Stöpselungen kann man leicht die Widerstandsverhältnisse:

$$1:1, 1:\frac{2}{3}, 1:\frac{1}{3}, \frac{2}{3}:\frac{1}{3}$$

herstellen und aus den Stellungen des Contactes, die zu beweisende Proportion ableiten.

2. Der Neusilberdraht links wird ausgeschaltet, dafür aber zwischen *G* und *H* ein bekannter Widerstand, etwa eine oder mehrere Einheiten eingesetzt. Mit diesen wurden die einzelnen Theile des rechten Neusilberdrahtes verglichen. Ebenso bestimmt man den Widerstand des Drahtes auf der linken Seite.

3. Sind die Neusilberdrähte auf beiden Seiten ausgeschaltet, so kann man durch Verbindung von *G* und *H* mit einem bekannten, von *J* und *K* mit einem unbekannten Widerstand eine Messung des letzteren vornehmen. Bei der Nachbar-

schaft der Klemmschrauben auf beiden Seiten bedarf man nur ganz kurzer Verbindungsdrähte.

4. Wird die Kette in *G* und *J* angehängt, so kann man durch Einschaltung beliebiger Stücke der Seitendrähte den Messdraht gewissermaassen nach der einen oder anderen Seite verlängern und überhaupt seinen Widerstand ungefähr um das Sechsfache vergrossern. Selbstverständlich kann der Apparat auch zu manchen anderen Anwendungen, z. B. zur Stromverzweigung und zur Vergleichung electromotorischer Kräfte verwandt werden.

Greifswald, 10. August 1892.

XI. Zur Bestimmung des Coefficienten der Selbst- induction mit Hülfe des Electrodynamometers; von O. Troje.

In Heft 27 der Electrotechn. Zeitschr. 1891 hat Hr. Puluj eine Electrodynamometermethode zur Bestimmung des Coefficienten der Selbstinduction mitgetheilt, welche denselben in den beiden von ihm untersuchten Fällen bis auf 2,1, bez. 5,4 Proc. des theoretischen Werthes zu messen gestattete.¹⁾ Zu gleichem Zwecke ist das Electrodynamometer bereits früher von Hrn. Oberbeck verwandt worden.²⁾ Seine Methode gründet sich auf die eigenthümliche Eigenschaft des Electrodynamometers, dass dasselbe — mit seiner festen Rolle in den Hauptzweig mit seiner beweglichen in den Brückenzweig einer von sinusartigen Wechselströmen gespeisten Wheatstone'schen Drahtcombination geschaltet — keinen Ausschlag gibt, sobald die diese beiden Rollen durchfliessenden Wechselströme eine Phasendifferenz von $\pi/2$ haben. Unter der Annahme, dass nur ein Zweig der Combination eine Inductionsspirale enthält, ergibt sich hieraus eine einfache Formel für den Selbstinductionscoefficienten derselben, nach welcher Hr. Oberbeck eine Reihe von Messungen ausgeführt hat. Gegen diese lässt sich indess zweierlei einwenden: einmal leidet die Sicherheit der Resultate unter einer gewissen Inconsequenz, insofern Hr. Oberbeck im ersten Theile seiner Arbeit zu ihrer Erklärung die Annahme benutzt, dass die untersuchte Rolle gleichzeitig als Condensator wirkt, während im zweiten Theile von einer solchen Wirkung nicht weiter die Rede ist. Zweitens ist bei dieser Art der Beobachtung die lose Rolle stromdurchflossen; es bleibt daher fraglich, ob nicht auch *ihr* Selbstinductionscoefficient von Einfluss ist. Zwar handelt es sich bei ihm sicherlich, selbst wenn, wie anzunehmen, Hr. Oberbeck das von ihm verwandte Fröhlich'sche Instrument *mit Eisenkern*

1) Vgl. die Anmerkung auf p. 506.

2) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 816 u. 1040. 1882.

benutzt hat, nur um eine kleine Grösse; ob dieselbe indess vernachlässigt werden dürfe, darüber kann schliesslich nur der Versuch entscheiden.

Zur Prüfung beider Punkte sowie der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Oberbeck'schen Methode überhaupt habe ich nach ihr eine Anzahl von Messungen durchgeführt, bei welchen ich nach dem Beispiele Hrn. Puluj's Rollen benutzte, deren Form die Berechnung des Selbstinductionscoefficienten nach der Maxwell-Stefan'schen¹⁾ Formel gestattete. Als Resultat ergab sich, dass in den drei von mir untersuchten Fällen von einer Condensatorwirkung der Rollen abgesehen werden konnte, dass dagegen die Vernachlässigung der Selbstinduction in der beweglichen Rolle Fehler verursachte, welche in einzelnen Fällen bis 20 Proc. gingen. Andererseits stimmten die aus den Beobachtungen nach der *corrigirten* Oberbeck'schen Formel berechneten Werthe bei ungefähr 200 Stromwechseln pro Secunde — denselben Verhältnissen, unter welchen Hr. Puluj beobachtete — bei kleineren Selbstinductionscoefficienten bis auf 0,6 Proc., bei grösseren bis auf 1,1 Proc. mit der Theorie überein, Resultate, welche dieser Methode zumal für kleine Werthe ein Uebergewicht über ähnliche zu verleihen scheinen.

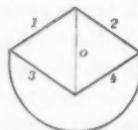
Ableitung der Formel. In der gezeichneten Wheatstone'schen Brücke enthalte der Hauptzweig einen Sinusströme liefernden Inductionsapparat und die feste Rolle des Electrodynamometers, der Zweig 0 die lose Rolle desselben mit dem Selbstinductionscoefficienten L_0 . In Zweig 1 befindet sich die auf ihren Coefficienten L_1 zu untersuchende Inductionsspirale; die Zweige 2, 3 und 4 seien inductionlos. Capacitäten seien nirgend vorhanden. Nach Kirchhoff gelten dann zu einer beliebigen Zeit die Gleichungen

$$i_1 w_1 + i_0 w_0 - i_3 w_3 = - L_0 \frac{d i_0}{d t} - L_1 \frac{d i_1}{d t} \quad J = i_1 + i_3 = i_2 + i_4$$

$$i_0 w_0 + i_4 w_4 - i_2 w_2 = - L_0 \frac{d i_0}{d t} \quad i_1 = i_0 + i_2.$$

Zur Integration setzt man nach Oberbeck am bequemsten zuerst für die momentane Intensität des Hauptstromes $J = e^{i\pi nt}$

1) Stefan, Wien. Ber. 88. p. 1201. 1883.



und für die Zweigströme $i_\lambda = k_\lambda e^{i\pi n t}$, wobei n die Anzahl der Stromwechsel pro Secunde und i im Exponenten $\sqrt{-1}$ bedeutet. Aus den fünf entstehenden linearen Gleichungen für die fünf Constanten k_λ berechnet sich dann k_0 in der Form $k_0 = a + bi$. Wird dann $J = e^{-i\pi n t}$ gesetzt, so folgt in gleicher Weise $k_0 = a - bi$. Ist daher

$$J = \cos n \pi t = \frac{e^{i\pi n t} + e^{-i\pi n t}}{2},$$

so wird die Intensität des Brückenzweiges

$$i_0 = \frac{1}{2} [(a + b i) e^{i\pi n t} + (a - b i) e^{-i\pi n t}] = a \cos n \pi t - b \sin n \pi t.$$

Das mittlere Drehungsmoment der beweglichen Rolle wird dann

$$D = \frac{1}{T} \int_0^T J \cdot i_0 dt = n a \int_0^T \cos^2 n \pi t dt - n b \int_0^T \cos n \pi t \sin n \pi t dt = \frac{a}{2}.$$

Soll also die Rolle durch die Sinusströme keine Ablenkung erfahren, so muss $a = 0$ sein; oder ausgerechnet, es muss sein

$$L_1^2 + \frac{w_3 + w_4}{w_4} \cdot \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_3 + w_4} L_0 L_1 = \frac{1}{\pi^2 n^2} \left(w_3 \frac{w_4}{w_4} - w_1 \right) (w' + w_1 + w_3),$$

wobei zur Abkürzung

$$w' = \frac{w_0 (w_3 + w_4)}{w_0 + w_3 + w_4}$$

gesetzt ist. Aus dieser quadratischen Gleichung ist L_1 zu berechnen. Sie vereinfacht sich noch, wenn man $w_3 = w_4$ macht, in

$$L_1^2 + 2 L_0 L_1 \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_3 + w_4} = \frac{1}{\pi^2 n^2} (w_3 - w_1) (w' + w_1 + w_3),$$

nach welcher im Folgenden stets gerechnet ist. Für viele Fälle, besonders bei grösseren Werthen von w_1 , wo dann auch w_3 und w_4 grösser gewählt werden müssen, genügt die Formel

$$L_1 = \frac{1}{\pi n} \sqrt{(w_3 - w_1) (w' + w_1 + w_3)} - \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_3 + w_4} L_0.$$

Das negative Glied auf der rechten Seite ist dasjenige, welches der Oberbeck'schen Formel fehlt.

Apparate und Vorversuche. Als Versuchsoject diente mir eine aus mehreren Stücken zusammengeleimte, dicke, kreisförmige Holzscheibe, welche ich mir nach den von Hrn. Sahulka¹⁾ angegebenen Dimensionen anfertigen liess. Sie hatte einen Durchmesser von 50 cm; in ihrem Rande befand sich eine genau 2 cm breite Nuth von rechteckiger Gestalt, welche zur Aufnahme des Drahtes bestimmt war. Den inneren Radius der Nuth bestimmte ich in der Weise, dass ich einen Streifen Telegrafenpapier, welcher durch ein Gewicht gespannt war, bis zum Uebereinandergreifen der Enden darin aufwickelte; ein feiner Nadelstich markirte dann zwei genau übereinander liegende Punkte. Der Streifen wurde unter gleicher Belastung horizontal ausgespannt und die Entfernung der beiden Marken gemessen. Das Verfahren, welches mehreremal wiederholt wurde, ergab eine schwach konische Gestalt der Grundfläche. Doch betrug die Differenz der gemessenen Radien weniger als 0,01 cm. In die Nuth wurden sodann unter straffem Anziehen zunächst 16 Lagen besponnenen Kupferdrahtes zu je 25 Windungen hineingebracht. Die 25. Windung jeder Lage musste jedesmal hineingepresst werden, wodurch sich erst die Lage der übrigen Windungen regulirte. Nachdem hierauf in gleicher Weise wie vorher der äussere Radius der Drahtrolle bestimmt war, wurden noch weitere acht Lagen zu je 25 Windungen von derselben Drahtsorte ebenso darüber gewickelt und wieder der Umfang gemessen. Die Enden der beiden Spiralen führten zu vier direct in das Holz der Rolle geschraubten Klemmen. Auf diese Weise standen mir im ganzen drei Rollen von genau bekannten Dimensionen zur Verfügung. Im Folgenden seien die oberen 200 Windungen mit „Rolle I“, die unteren 400 mit „Rolle II“, beide hintereinander geschaltet mit „Rolle III“ bezeichnet. — Ein erster Versuch ergab hinlängliche Isolation der Windungen voneinander.

Die Maxwell-Stefan'sche Formel zur Berechnung der Selbstinductionscoefficienten einer kreisförmigen Drahtrolle mit

1) Sahulka, Electrotechn. Zeitschr. p. 871. 1891.

rechteckigem Querschnitt, wenn die Dimensionen desselben klein sind gegen den mittleren Durchmesser der Rolle, lautet¹⁾

$$L = 4 \pi a n^2 \left[\left(1 + \frac{3b^2 + c^2}{96a^2} \right) \log \operatorname{nat} \frac{8a}{\sqrt{b^2 + c^2}} - y_1 + \frac{b^2}{16a^2} y_2 \right] + 4 \pi a n \left(\log \operatorname{nat} \frac{4}{\delta} + 0,15494 \right).$$

Hierin bedeutet

- a* den mittleren Radius der Rolle,
- b* die Breite des Querschnittes,
- c* die Höhe des Querschnittes,
- n* die Anzahl der Drahtwindungen,
- A* den Durchmesser des besponnenen Drahtes,
- δ* den Durchmesser des nackten Drahtes,

*y*₁ und *y*₂ sind Grössen, deren Werthe aus den von Stefan dafür berechneten Tabellen entnommen werden können. Bezeichnet noch *a*₁ den inneren, *a*₂ den äusseren Radius gemessen vom Rande der untersten bis zum Rande der obersten Lage¹⁾, so fand ich für

	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>n</i>	<i>w</i>	<i>L</i> in 10 ⁹ cm
Rolle I	24,2415 cm	24,8085 cm	24,525 cm	2,00 cm	0,567 cm	200	29,1 Ω	0,0473
" II	23,111 "	24,2415 "	23,676 "	2,00 "	1,1305 "	400	55,4 "	0,1715
" III	23,111 "	24,8085 "	23,960 "	2,00 "	1,697 "	600	84,5 "	0,3738

$$A = 0,075 \text{ cm}, \quad \delta = 0,0485 \text{ cm}.$$

Die vorletzte Spalte enthält die bei 19,6° C. gemessenen Widerstände.

Zur Controlle habe ich zunächst mit Rolle III nach der von Lord Rayleigh angegebenen Methode Messungen angestellt. Die Rolle lag dabei in Zweig 1 der Wheatstone'-

1) Bei der Bestimmung der Dimensionen seiner Normalrollen misst Hr. Puluj Breite und Höhe des Querschnittes auffälligerweise „von Axe zu Axe des ersten und letzten Drahtes einer Windung“. Dieses wie mir scheint nicht gerechtfertigte Verfahren führt ihn zu den Werthen $L = 1,2094$, bez. 0,077295 cm⁹. Addirt man dagegen, wie erforderlich, um die ganze Breite und Höhe des Querschnittes zu erhalten, zu seinen Werthen von *b* und *c* je einen Durchmesser des besponnenen Drahtes und führt die Rechnung mit diesen Werthen durch, so bekommt man $L = 1,1986$, bez. 0,07583 cm⁹, was mit den von Hrn. Puluj nach seiner Methode beobachteten Werthen $L = 1,2355$ und 0,08152 cm⁹ eine Differenz von 3 Proc., bez. 7,5 Proc. ergibt.

schen Brücke, deren Zweige 3 und 4 durch einen gespannten Draht gebildet wurden, zu welchem sich je nach Bedürfniss beiderseits 10 resp. 100 S. E. zuschalten liessen; in Zweig 2 lag ein Stöpselrheostat, dessen Widerstand möglichst gleich dem der Rolle gewählt wurde. In der Brücke befand sich ein ballistisches Galvanometer Wiedemann'scher Form. Seine Rollen hatten zusammen ca. 5000 Ω Widerstand; die Masse des Ringmagneten war durch ein kleines angehängtes Bleigewicht passend vergrössert. Vertical unter demselben konnte ein Compensationsmagnet beliebig verstellt werden. Zur Beruhigung der Nadel diente eine weitere seitliche Rolle mit wenigen dickdrähtigen Windungen, deren Enden zu zwei auf einem stromdurchflossenen Drahte verschiebbaren Contacten führten, sodass die Stromstöße in ihr beliebig klein gemacht werden konnten. Als Stromgeber benutzte ich eine Batterie von sechs Accumulatoren mit vorgeschaltetem grossen Widerstande; eine Pohl'sche Wippe erlaubte die Umkehrung des Hauptstromes. — Bedeutet nun T die Schwingungszeit der Nadel, λ ihr natürliches logarithmisches Decrement, 2ε den momentanen Ausschlag, mit welchem sich dieselbe bei Umlegen der Wippe aus ihrer Nulllage herausbewegt; r den Zuschlagwiderstand in Zweig 1, α die durch ihn bewirkte dauernde Ablenkung der Nadel, so ist der Selbstinductionscoefficient der Rolle

$$L = \frac{T \left(1 + \frac{\lambda}{2} \right) r \varepsilon}{\pi \alpha}.$$

Drei Versuche bei verschiedenen Intensitäten des Hauptstromes J ergaben folgende Resultate:

T in Sec.	$1 + \frac{\lambda}{2}$	J des Hauptstrom. i. Amp.	2ε	α	L in 10^9 cm
4,394	1,00152	0,01	12,70	2,40	0,3745
4,382	1,00135	0,02	23,30	4,35	0,3780
4,393	1,00144	0,05	54,85	10,29	0,3772
					Mittel 0,3766

Die Ausschläge 2ε und α sind dabei Mittel aus mehreren Beobachtungen. r war der $0,1 \Omega$ -Widerstand eines Stöpselrheostaten aus Nickelin, welcher mit einer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften $0,1$ -Einheit verglichen bei $22,5^\circ$ C. gleich $0,1011 \Omega$ war. Die Abweichung obigen Mittel-

werthes von dem theoretischen beträgt weniger als 1 Proc. womit mir die Brauchbarkeit der Rolle erwiesen schien.

Bei den gleich zu beschreibenden Hauptversuchen lag die Rolle in Zweig 1 der Brücke; Zweig 3 bestand aus einem Stöpselkasten, welcher bis $0,1 \Omega$ hinabging. Der Widerstand der beiden Zweige 2 und 4 wurde von den beiden 10 bez. 100 S. E. eines zweiten Stöpselkastens gebildet. Eine Nachmessung ergab ihre Werthe als einander gleich, nämlich zu 9,37 bez. 93,7 Ω . Das Electrodynamometer von Siemens & Halske wurde mit Eisenkern benutzt, nachdem es sich ohne denselben als zu unempfindlich erwiesen hatte. Der Widerstand der losen Rolle mit Zuleitungen betrug 144,0 Ω bei $19,8^{\circ}$ C. Der Stromgeber war ein Sinusinductor von Kohlrausch¹⁾ mit feindrähtigem Multiplicator. Da besonders bei höheren Selbstinductionscoefficienten alles auf einen völlig gleichmässigen Gang des Uhrwerkes ankommt, habe ich denselben die grösste Sorgfalt gewidmet, wozu besonders Sauberhalten und häufiges Oelen der Axen gehört. Es wurden 3 bis 6 Treibgewichte von je 3 kg verwandt. An dem Apparat ist ein Zählwerk angebracht, welches in den Stromkreis eines Morse-Telegraphen gebracht, bei je 1000 Umdrehungen des Magneten einen Strichpunkt gibt. Ein in denselben Stromkreis eingeschaltetes Secundenpendel lieferte die Secundenpunkte, wodurch n bequem auf Zehntel Secunden gemessen werden konnte. Mittels einer Pohl'schen Wippe konnte der Strom in der beweglichen Dynamometerrolle allein commutirt werden. — Zum Stromschluss in Haupt- und Brückenzweig benutzte ich anfangs einen Successivschlüssel. Dies erwies sich indess als überflüssig, da trotzdem ein kurzes Hin- und Herschwanken der Scala bei Stromschluss stattfand. Wies dies allein schon auf den Extrastrom im Brückenzweige und den Einfluss der hier vorhandenen Selbstinduction hin, so liess sich derselbe auch ganz direct bestätigen. In einer Reihe Vorversuchen, die auf Genauigkeit keinen Anspruch machten, fielen die nach der Oberbeck'schen Formel berechneten Werthe für den Selbstinductionscoefficienten der Rolle III um 13 Proc. verschieden aus, je nachdem sich in der losen Dynamometerrolle der Eisenkern befand oder nicht.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Jubelb. p. 290. 1874.

Hauptversuche. Der Gang eines Versuches war der folgende: Zuerst wurden die beiden Rollen des Dynamometers möglichst senkrecht zu einander gestellt, wozu die Brücke selbst benutzt wurde: nachdem der Sinusinductor in Gang gesetzt war, wurde in Zweig 3 irgend ein passender Stöpsel gezogen und der Torsionsknopf des Dynamometers so lange regulirt, bis bei Umkehrung des Brückenstromes die Ausschläge in entgegengesetztem Sinne gleich gross wurden. Es war dies ziemlich zeitraubend, da an dem Electrodynamometer von Siemens & Halske eine mikrometrische Vorrichtung zu dieser Einstellung fehlt. — Dann wurde durch Veränderung von w_3 die bewegliche Rolle in die Ruhelage gebracht und, sobald diese erreicht, das Zählwerk des Sinusinductors während der Dauer von 2000 bis 5000 Umdrehungen des Magneten eingeschaltet. Ein Umlegen der Wippe während dieser Zeit liess erkennen, ob sich die Nullstellung geändert habe. War dieses, wie es häufiger vorkam, der Fall, so wurde w_3 für beide Stellungen der Wippe bestimmt und das Mittel genommen. Die eigentliche Messung, welche sich auf die Grössen w_3 und n beschränkt, war in wenigen Minuten beendet.

Zur Berechnung des Selbstinductionscoefficienten L_1 muss derjenige der Dynamometerrolle L_0 bekannt sein. Da nun eine directe Bestimmung hiervon nach der Lord Rayleigh-Methode aus weiter unten zu erwähnenden Gründen nicht zum Ziele führte, so habe ich L_0 aus einigen Beobachtungen der Tabelle I unter Benutzung des theoretischen Werthes von L_1 und der oben abgeleiteten Formel als Mittelwerth berechnet; ich erhielt so $L_0 = 0,0240 \text{ cm}^2$. Dieser Werth ist allen übrigen Berechnungen zu Grunde gelegt; die weitere gute Uebereinstimmung in Tabelle I und namentlich in der ganz unabhängigen Tabelle II rechtfertigen jenen Werth.

In den folgenden drei Tabellen enthält die erste Spalte die Temperatur; die zweite die Anzahl m der Treibgewichte; die dritte die Zahl ν der Secunden pro 1000 Touren des Magneten; die vierte die Anzahl n der Stromwechsel pro Secunde; die fünfte w_3 ; die sechste und siebente die Coefficienten der quadratischen Gleichung für L_1

$$q = \frac{(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_3)}{n^2 n^3} \quad p = L_0 \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_3 + w_4};$$

die acht den Werth von L_1 nach der uncorrigirten Oberbeck'schen Formel, also die Quadratwurzel aus den Zahlen der sechsten Spalte; die neunte endlich den nach der corrigirten Formel berechneten Werth von L_1 .

Tabelle I.

Rolle I. $w_1 = 29,3 \Omega$, $w_2 = w_4 = 9,37$, $w' = 16,6 \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0,04728$.

<i>t</i>	<i>m</i>	<i>v</i>	<i>n</i>	<i>w₃</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	Oberb.	<i>L_i</i> in 10 ⁹ cm
21,8°	3	13,78''	145,2	36,7 \varnothing	0,002939	0,00679	0,0542	0,0478
21,8°	3	12,57''	159,1	37,9 \varnothing	0,002885	0,00697	0,0537	0,0472
21,8°	4	9,74''	205,3	43,4 \varnothing	0,003028	0,00777	0,0550	0,0478
21,8°	4	9,32''	214,8	44,4 \varnothing	0,003000	0,00792	0,0548	0,0474
21,8°	5	8,03''	249,2	49,0 \varnothing	0,003050	0,00861	0,0552	0,0473
21,8°	5	7,93''	252,2	49,65 \varnothing	0,003100	0,00869	0,0557	0,0477
21,8°	6	6,50''	307,0	57,9 \varnothing	0,003191	0,00984	0,0565	0,0474
21,8°	6	6,44''	310,4	58,55 \varnothing	0,003216	0,01001	0,0567	0,0476
21,8°	6	6,33''	315,8	59,0 \varnothing	0,003165	0,01009	0,0563	0,0471
21,8°	6	6,27''	319,2	59,6 \varnothing	0,003177	0,01017	0,0564	0,0471

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 0,44 Proc. Die letzte Beobachtung ist häufiger wiederholt, weil hier die Einstellung schwieriger ist.

Tabelle II.

Rolle II. $w_3 = w_4 = 9,37 \Omega$, $w' = 16,6 \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0,1715 \text{ cm}^2$.

<i>t</i>	<i>m</i>	<i>v</i>	<i>n</i>	<i>w_s</i>	<i>q</i>	<i>p</i>	Oberb.	<i>L₁</i> in 10 ⁹ cm
21,3°	3	12,37''	161,7	107,3 \varnothing	0,03590	0,0171	0,1895	0,1729
21,3°	3	12,32''	162,3	107,4 \varnothing	0,03572	0,0171	0,1890	0,1727
21,3°	3	12,02''	166,4	109,0 \varnothing	0,03582	0,0173	0,1880	0,1715
20,9°	4	9,40''	212,7	138,5 \varnothing	0,03684	0,0217	0,1919	0,1717
20,9°	4	9,14''	218,8	139,4 \varnothing	0,03752	0,0218	0,1937	0,1731
20,9°	4	9,13''	219,0	139,15 \varnothing	0,03730	0,0218	0,1931	0,1725
19,8°	5	7,48''	267,4	170,0 \varnothing	0,03930	0,0263	0,1982	0,1736
19,8°	5	7,41''	269,8	170,7 \varnothing	0,03900	0,0265	0,1975	0,1727
19,8°	5	7,10''	281,7	176,0 \varnothing	0,03819	0,0272	0,1954	0,1701
19,8°	6	6,51''	307,3	197,0 \varnothing	0,04088	0,0302	0,2022	0,1742
19,8°	6	6,40''	312,3	200,0 \varnothing	0,04086	0,0307	0,2021	0,1737
19,8°	6	6,33''	315,8	200,0 \varnothing	0,03999	0,0307	0,2000	0,1716
							Mittel	0,1725

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 0,6 Proc. Die letzten Beobachtungen sind unter sehr ungünstigen Widerstandsverhältnissen gemacht, weshalb die Methode unempfindlich wird.

Tabelle III.

Rolle III. $w_2 = w_4 = 93,7 \Omega$, $w' = 81,4 \Omega$.
Theoretischer Werth von $L_1 = 0,3738 \text{ cm}^0$.

t	ν	n	w_3	q	p	Oberb.	$L_1 \text{ in } 10^0 \text{ cm}$
20,3°	4	9,38"	213,2	0,1559	0,0250	0,3947	0,3707
19,4°	4	9,175"	217,9	0,1556	0,0254	0,3945	0,3699
19,4°	4	9,05"	221,0	0,1551	0,0257	0,3939	0,3692
20,6°	5	8,04"	248,7	0,1555	0,0279	0,3944	0,3675
20,3°	5	7,94"	251,8	0,1565	0,0282	0,3956	0,3684
20,3°	5	7,89"	253,6	0,1560	0,0283	0,3949	0,3676
20,6°	6	6,91"	289,2	0,1565	0,0314	0,3956	0,3655
20,6°	6	6,87"	291,2	0,1571	0,0316	0,3964	0,3661
20,6°	6	6,68"	301,4	0,1562	0,0324	0,3952	0,3641

Mittel 0,3665

Die Abweichung vom theoretischen Werth beträgt 1,95 Proc. und ist dieses Mal negativ.

Wie man sieht, stimmen die Resultate der beiden ersten Tabellen mit der Theorie so gut überein, wie dies überhaupt erwartet werden konnte, und beweisen damit die Richtigkeit der Voraussetzungen, unter welchen die Formel für L_1 oben abgeleitet wurde; d. h. eine Condensatorwirkung der Rolle lässt sich nicht nachweisen und die Selbstinduction der beweglichen Dynamometerrolle ist in der That von Einfluss. Denn die nach Oberbeck unter der Annahme $L_0=0$ berechneten Werthe von L_1 in der Spalte 8 weichen nicht nur vom theoretischen Werthe erheblich ab, sondern zeigen auch eine regelmässige, wenn auch nur kleine Zunahme mit wachsender Tourenzahl.

Bei Tabelle III dagegen gibt die Formel den wirklichen Verhalt nicht mehr so gut wieder; an eine Condensatorwirkung der Rolle braucht aber auch hier nicht gedacht zu werden. Vielmehr scheinen die Selbstinduction der in diesem Falle nicht unbeträchtlichen Widerstände w_2 , w_4 und besonders w_3 , sowie die nicht zu controllirende Erhöhung des Widerstandes w_1 durch die Joule'sche Wärme hinreichende Gründe für die Differenz mit dem theoretischen Werth und die geringe Abnahme der Beträge mit steigender Tourenzahl. Eine nähere

Untersuchung hiervon habe ich nicht vorgenommen, weil die Zuverlässigkeit meines Sinusinductors nicht soweit reichte. Die geringsten Ungleichheiten im Treibseil brachten, wenn mit Rolle III gearbeitet wurde, Schwankungen von zwei bis drei Scalentheilen hervor, welche sich noch bedeutend erhöhten, wenn die Näh der Schnüre über eine der sie führenden Rollen ging. Zur genauen Messung hoher Selbstinductionscoefficienten müsste man daher an dem Kohlrausch'schen Sinusinductor einige Modificationen anbringen, z. B. den rotirenden Magneten mit einem Schwungrad versehen und das Seil durch eine über Spalten laufende gleichmässige Kette ersetzen, wie sie bei den Telegraphenapparaten von Siemens & Halke zur Verwendung kommt.

Bei kleineren Selbstinductionscoefficienten fallen diese Schwierigkeiten von selbst fort. Und gerade in der Messung solcher scheint mir der Werth der vorliegenden Methode zu bestehen. Hier wird nämlich die genaueste der vorhandenen, die Lord Rayleigh-Methode, wegen der kleinen Ausschläge, um welche es sich handelt, ungenau und gibt sogar zu Irrthümern Veranlassung, wenn mit der untersuchten Rolle Löthstellen verbunden sind. Als Beispiel hierfür will ich anführen, dass ich nach dieser Methode für den Selbstinductionscoefficienten der beweglichen Dynamometerrolle, welche an einem sehr dünnen Messingdrahte hing und an ihrer unteren Seite mit einem feinen Platindrahte verlöhthet war, aus sehr sorgfältigen Beobachtungen den Werth $L_0 = 0,040 \text{ cm}^9$ (statt 0,0240 nach Oberbeck) erhielt, welcher sämmtliche Resultate der drei obigen Beobachtungsreihen falsch machen würde. Offenbar kamen hier Peltiereffekte beim Umlegen der Wippe im Hauptstromkreis zur Geltung und vergrösserten den Ausschlag der Galvanometernadel. Solche fallen bei der Anwendung von Wechselströmen natürlich fort, worin ein weiterer Vortheil der Oberbeck'schen Methode liegt.

Diese besteht demnach zusammenfassend in Folgendem:

Man stellt eine Wheatstone'sche Drahtcombination her, in deren Hauptkreis ein Sinusströme liefernder Inductionsapparat und die feste Rolle eines Electrodynamometers liegen, während die bewegliche Dynamometerrolle den Brückenzweig bildet. Widerstand w_0 und Selbstinductionscoefficient L_0 des

letzteren müssen ein für allemal gemessen sein; ebenso sind die Widerstände $w_2 = w_4$ und w_3 (vgl. Fig.) als bekannt vorausgesetzt. Man bringt dann die Rolle, deren Selbstinductions-coefficient L_1 bestimmt werden soll, nach Messung ihres Widerstandes w_1 in den Zweig 1 der Combination, ändert w_3 solange, bis die bewegliche Dynamometerrolle keine Ablenkung aus der stromlosen Ruhelage zeigt und misst gleichzeitig die Anzahl n der Stromwechsel pro Secunde im Hauptkreise. Es ist dann

$$L_1 = \sqrt{q + p^2} - p,$$

wobei

$$p = \frac{w_3 + w_4}{w_0 + w_2 + w_4} \cdot L_0 \quad q = \frac{(w_3 - w_1)(w' + w_1 + w_3)}{\pi^2 n^2}$$

$$w' = \frac{w_0(w_2 + w_4)}{w_0 + w_2 + w_4}.$$

Zum Schlusse will ich noch bemerken, dass Versuche, welche ich mit einem Kohlrausch'schen Inductorium und einem Stimmgabelunterbrecher von bekannter Schwingungszahl nach obigem Schema anstellte, wie zu erwarten war, keine günstigen Resultate lieferten.

München, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, im Juli 1892.

Wilhelm Weber's Werke.

Die Herausgabe der Werke von Wilhelm Weber durch die königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen wird den Physikern hoch willkommen sein. Wir erlauben uns deshalb, auch an dieser Stelle mitzutheilen, dass von dem auf sechs Bände berechneten Werke soeben Bd. I., enthaltend die Abhandlungen aus der Akustik, Optik und Wärme, besorgt durch Woldemar Voigt, und Bd. II., enthaltend den Magnetismus, besorgt durch Eduard Riecke, bei Julius Springer in Berlin erschienen sind.